

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ «СИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ
И ТЕХНОЛОГИЙ ИМЕНИ АКАДЕМИКА М.Ф. РЕШЕТНЕВА»

На правах рукописи

ПАРШИН АНАТОЛИЙ СЕРГЕЕВИЧ

СПЕКТРОСКОПИЯ НЕУПРУГО ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР ЭЛЕМЕНТАРНЫХ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ, МАГНИТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физико-математических наук,
профессор Пчеляков Олег Петрович

Красноярск - 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР.....	20
1.1. Количественный анализ в электронной спектроскопии.....	25
1.2. Влияние неупругого рассеяния электронов на количественный анализ в электронной спектроскопии.....	29
1.3. Сечение неупругого рассеяния электронов.....	36
1.4. Универсальные классы сечений неупругого рассеяния электронов.....	41
1.5. Диэлектрическая функция материала и сечение неупругого рассеяния электронов.....	43
1.6. Функция потерь.....	48
1.7. Теория диэлектрического отклика в неупругом рассеянии электронов.....	55
Выводы к главе 1.....	65
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	67
2.1. Сверхвысоковакуумные электронные спектрометры.....	68
2.2. Технологические установки.....	77
2.3. Расчет из экспериментальных спектров характеристических потерь энергии отраженных электронов сечения неупругого рассеяния электронов.....	82
Выводы к главе 2.....	85
ГЛАВА 3. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ СЕЧЕНИЯ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПО ПОТЕРЯМ ЭНЕРГИИ.....	86
3.1. Расчет сечения неупругого рассеяния электронов при отражении от полубесконечной среды в модели Юберо-Тоугаарда.....	87
3.2. Модификация модели Юберо-Тоугаарда для расчета сечения неупругого рассеяния при рассеивании электронов в многокомпонентных слоистых средах.....	89
3.3. Компьютерная программа моделирования сечения неупругого рассеяния электронов в трехслойных и композитных структурах.....	94

3.4. Компьютерная программа для расчета из экспериментальных спектров параметров осцилляторов диэлектрической функции.....	101
3.5. Компьютерная программа моделирования сечения неупругого рассеяния электронов в многослойной структуре с различным соотношением концентраций составляющих материалов.....	105
Выводы к главе 3.....	109
ГЛАВА 4. СПЕКТРОСКОПИЯ СЕЧЕНИЯ НЕУПРУГОГО РАССЕЙЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В СТРУКТУРАХ SiO₂/Si(001) И SiO₂/Si(111).....	111
4.1. Получение и характеристика экспериментальных спектров.....	112
4.2. Экспериментальные исследования спектров сечения неупругого рассеяния электронов в эталонных образцах чистого кремния и диоксида кремния.....	121
4.3. Компьютерное моделирование спектров сечения неупругого рассеяния кремния и диоксида кремния в модели диэлектрического отклика.....	129
4.4. Компьютерное моделирование спектров сечения неупругого рассеяния электронов в двухслойной структуре SiO ₂ /Si(001).....	135
4.5. Послойный анализ распределения диоксида кремния по толщине в структуре SiO ₂ /Si(111).....	146
Выводы к главе 4.....	160
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СТРУКТУР Fe_xSi_{1-x}, Mn_xSi_{1-x}, Ge_xSi_{1-x}.....	162
5.1. Спектроскопия потерь энергии отраженных электронов системы Fe _x Si _{1-x}	165
5.2. Спектроскопия потерь энергии отраженных электронов системы Mn _x Si _{1-x}	174
5.3. Спектроскопия потерь энергии отраженных электронов твердых растворов Ge и Si.....	182
Выводы к главе 5.....	198

ГЛАВА 6. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР Fe/Si, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ СЕЧЕНИЯ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ.....	200
6.1. Количественный анализ тонких слоистых структур Si/Fe и Fe/Si методом спектроскопии сечения неупругого рассеяния электронов.....	203
6.2. Определение элементного состава, анализ возможности формирования различных фаз силицидов железа в структурах Fe/Si, полученных при разных температурах подложки.....	215
6.3. Спектроскопия сечения неупругого рассеяния электронов в послойном анализе слоистой структуры Si/Fe/Si(100).....	225
Выводы к главе 6.....	233
ГЛАВА 7. РАЗЛОЖЕНИЕ СПЕКТРОВ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И СЕЧЕНИЙ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НА ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ.....	235
7.1. Аппроксимация экспериментальных спектров характеристических потерь энергии электронов на элементарные составляющие в процессе термической очистки кремниевых пластин.....	236
7.2. Разложение спектров сечения неупругого рассеяния электронов в кремнии на универсальные функции Тоугаарда.....	245
7.3. Разложение спектров сечения неупругого рассеяния электронов Fe и Mn на универсальные функции Тоугаарда.....	252
7.4. Аппроксимация спектров сечения неупругого рассеяния электронов силицидов железа универсальными функциями Тоугаарда.....	271
Выводы к главе 7.....	283
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	286
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	290
СПИСОК РАБОТ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	310

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

В настоящее время интенсивно ведутся работы по исследованию нового класса низкоразмерных полупроводниковых и магнитных материалов и разработке на их базе нового поколения приборов и устройств для нанофотоники, наноэлектроники и спинтроники.

Анализ энергетического распределения электронов, эмитированных поверхностью твердого тела, широко используется в настоящее время для исследования элементного состава и химических связей в современных методах анализа поверхности и наноструктур, таких как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) и др.

Если в ФЭС и ЭОС рутинным стал количественный анализ элементного состава, химических связей элементов в приповерхностной области твердого тела, распределения элементов по глубине, то методики количественного анализа в спектроскопии потерь энергии отраженных электронов практически отсутствуют. Это связано со сложностью анализа спектров потерь отраженных электронов, состоящих, как правило, из большой группы неразрешенных по энергии пиков потерь энергии электронов различной природы, искаженных фоном неупругих электронов.

Прогресс наметился в 90-х годах прошлого столетия, когда несколько групп зарубежных исследователей [1-34] стали активно разрабатывать теории взаимодействия низкоэнергетических электронов с твердым телом в рамках модели диэлектрического отклика.

Фундаментальной характеристикой взаимодействия электронного пучка с веществом является сечение неупругого рассеяния по потерям энергии, которое играет важную роль в количественном анализе с использованием различных методов электронной спектроскопии. Этот параметр определяет среднюю длину неупругого пробега электронов, фон электронных спектров, вклад поверхностных

возбуждений в электронный спектр. Дважды дифференциальное сечение неупругого рассеяния электронов связано с комплексной диэлектрической проницаемостью материала [35-37].

На основе этих работ были разработаны алгоритмы расчета из экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов спектров сечения неупругого рассеяния электронов (произведения дифференциального сечения неупругого рассеяния электронов и средней длины неупругого рассеяния электронов в твердом теле). Анализ этих спектров позволяет развивать количественные методики анализа физико-химических свойств материалов, поскольку в них отсутствуют пики кратных потерь и фон неупругих электронов, а интенсивности спектральных линий выражены в абсолютных единицах измерений.

Цели и задачи

Целью работы является развитие и программная реализация нового подхода к количественному анализу элементного состава твердотельных наноструктур элементарных полупроводников, магнитных металлов и их соединений в рамках теории диэлектрического отклика сечения неупругого рассеяния электронов.

Для реализации поставленной цели необходимо решить следующие конкретные научно-технические задачи:

- разработать пакет компьютерных программ для моделирования на основе теории диэлектрического отклика спектров сечения неупругого рассеяния отраженных электронов для композитных структур с произвольным соотношением концентраций компонентов, слоистых структур с произвольным количеством слоев, произвольной толщины и переменной концентрацией компонентов в каждом слое.
- провести комплексные экспериментальные исследования спектров сечения неупругого рассеяния электронов по потерям энергии для чистых полупроводников, металлов и их соединений, являющихся компонентами наногетероструктур на основе полупроводниковых материалов, с целью выявления их особенностей и отличий;

- получить методами молекулярно-лучевой эпитаксии, термическим испарением в вакууме различные композитные, слоистые структуры с контролируемыми физико-химическими характеристиками;
- экспериментально исследовать спектры сечения неупругого рассеяния электронов по потерям энергии, фотоэлектронные и Оже-электронные спектры в полученных структурах в зависимости от технологических условий их формирования;
- проанализировать спектры сечения неупругого рассеяния отраженных электронов в полученных структурах с применением авторских методик компьютерного моделирования и разложения спектров на элементарные составляющие;

Научная новизна

- Разработан пакет компьютерных программ для моделирования на основе теории диэлектрического отклика спектров сечения неупругого рассеяния отраженных электронов. Программы позволяют моделировать спектры композитных структур с произвольным соотношением концентраций компонентов из известных диэлектрических функций составляющих материалов. Моделирование спектров сечения неупругого рассеяния электронов в слоистых структурах (пленка-подложка, пленка-интерфейс-подложка), структур с произвольным количеством слоев, произвольной толщины и переменной концентрацией компонентов в каждом слое основывается на модифицированной модели количественного анализа рассеяния электронов на границе двух сред с разными диэлектрическими функциями [1].
- Разработана и апробирована на примере структуры диоксид кремния/кремниевая подложка методика послойного анализа слоистых структур базирующаяся на компьютерном моделировании в рамках теории диэлектрического отклика сечения неупругого рассеяния электронов многослойной структуры состоящей из различных материалов с произвольным

количеством слоев, произвольной толщины и переменной концентрацией компонентов в каждом слое и сравнении результатов моделирования с экспериментальными спектрами, полученными при разных энергиях первичных электронов.

- Проведены комплексные сравнительные исследования спектров характеристических потерь энергии отраженных электронов и спектров сечения неупругого рассеяния электронов в элементарных полупроводниках (Si, Ge) и переходных металлах (Fe, Mn). Установлены отличительные особенности этих спектров, связанные с влиянием фона неупругих электронов и кратных потерь энергии на возбуждение объемных и поверхностных плазмонов.
- Проведены экспериментальные исследования спектров сечения неупругого рассеяния отраженных электронов в композитных структурах переходных металлов (Fe, Mn) и кремния. Впервые показана возможность определения элементного состава этих материалов из анализа спектров сечения неупругого рассеяния электронов.
- Исследованы спектры сечения неупругого рассеяния электронов в германии и его твердых растворах с кремнием. Впервые обнаружено возрастание максимума спектра сечения неупругого рассеяния электронов германия и его соединений с кремнием для энергии первичных электронов приблизительно 450 эВ. Показано, что абсолютная величина этого максимума пропорциональна содержанию Ge в твердом растворе $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$.
- Проведены экспериментальные исследования спектров сечения неупругого рассеяния электронов в слоистых структурах системы Fe-Si, полученных при различных технологических условиях. Сравнение экспериментальных спектров с расчетными для композитных и слоистых структур системы Fe-Si показало необходимость учета образования силицидов в исследованных структурах, синтезированных не только при высоких температурах, но и комнатной. Показана перспективность использования разработанной методики для количественного исследования механизмов образования силицидов в слоистых структурах системы кремний-железо.

- Разработана и апробирована методика разложения спектров сечения неупругого рассеяния электронов Si, Fe и Mn на элементарные составляющие в виде трехпараметрических функций универсальных сечений неупругого рассеяния электронов. Показано, что применение этой методики для спектров, полученных при разных энергиях первичных электронов, позволяет установить природу (объемную или поверхностную) каждого элементарного возбуждения в спектре. Показано, что разложение спектров сечения неупругого рассеяния электронов на элементарные составляющие дает возможность более точного определения энергии объемного плазмона в образце, что является важным для количественного анализа элементного состава.
- Впервые исследованы спектры сечения неупругого рассеяния электронов силицидов различного фазового состава. Изучены закономерности спектров, их особенности в сравнении со спектрами элементарных Si и Fe. Установлено, что при всех энергиях первичных электронов в интервале от 300 до 3000 эВ основной максимум в спектрах силицидов железа представляет собой суперпозицию неразрешенных по энергии пиков объемного и поверхностного плазмонов. Разложение спектров на элементарные составляющие позволило определить энергии объемного и поверхностного плазмонов в силицидах железа. Определены параметры диэлектрических функций различных фаз силицидов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Выбор материалов для исследований продиктован их практической значимостью для разработки принципиально новых устройств нанофотоники и спинтроники.

Разработанные и апробированные новые методики анализа физико-химических свойств композитных и слоистых наноструктур полупроводниковых и магнитных материалов с использованием спектров сечения неупругого рассеяния отраженных электронов позволяют существенно повысить контроль качества технологических процессов формирования наногетероструктур для практического использования в устройствах и приборах нового поколения.

Представленные в работе новые подходы и методы исследования полупроводниковых и магнитных материалов могут быть распространены на широкий круг материалов, имеющих большое значение для фундаментальной науки и перспективы практического использования в наукоемких технологиях.

Представленные в диссертационной работе результаты исследований были выполнены в рамках проектов ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» и др.

Материалы, представленные в диссертации, использованы при подготовке курсов лекций «Физика поверхности и границ раздела» и «Электронная спектроскопия поверхности твердых тел», читаемых автором на протяжении многих лет, студентам старших курсов направления «Физика» Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М.Ф. Решетнева.

Методология и методы исследования

Образцы для исследования были получены на современных технологических установках методами молекулярно-лучевой эпитаксии, термического испарения в условиях высокого и сверхвысокого вакуума.

Все экспериментальные результаты были получены с использованием современного аналитического оборудования: сверхвысоковакуумных электронных спектрометров, реализующих различные методы электронной спектроскопии, сканирующих зондовых микроскопов, аппаратуры для исследования малоуглового рентгеновского рассеяния и др.

Численное моделирование спектров сечения неупругого рассеяния электронов из диэлектрических функций составляющих структуры материалов проводилось в программных пакетах, реализованных на языке программирования C⁺⁺. Обработка экспериментальных спектров проводилась с использованием лицензионных программных пакетов QUASES[™] XS REELS (Quantitative Analysis of Surfaces by Electron Spectroscopy cross section determined

by REELS), CASA XPS (Computer Aided Surface Analysis for X-ray Photoelectron Spectroscopy), OriginPro 8.5.1.

Положения, выносимые на защиту

1. Новый подход в количественном анализе элементного состава твердотельных наноструктур, заключающийся в моделировании в рамках теории диэлектрического отклика дифференциального сечения неупругого рассеяния отраженных электронов.
2. Для двухкомпонентных композитных структур Fe_xSi_{1-x} и Mn_xSi_{1-x} установлены в первом приближении линейные зависимости максимумов спектров сечения неупругого рассеяния электронов от атомных концентраций составляющих компонентов. Для исследованных структур максимум спектров можно рассматривать как параметр, определяющий атомные концентрации компонентов.
3. Методика послойного анализа многослойных многокомпонентных структур, заключающаяся в том, что экспериментальные спектры сечения неупругого рассеяния электронов, полученные при разных значениях энергии первичных электронов, и, следовательно, для разной глубины анализа, сравниваются с модельными спектрами, рассчитанными для слоистой структуры, состоящей из произвольного числа дискретных слоев, в каждом из которых варьируются концентрации исходных компонентов. Распределение элементов по глубине определяется наилучшим совпадением экспериментальных и модельных спектров для всех энергий первичных электронов, т.е. для разных глубин анализа. Методика апробирована на примере слоистой структуры диоксид кремния/кремний и слоистых структур железо-кремний.
4. Впервые зарегистрированный эффект возрастания максимума произведения дифференциального сечения неупругого рассеяния и длины неупругого пробега электронов в твердых растворах Ge и Si при энергии первичных электронов приблизительно 450 эВ, величина которого пропорциональна

содержанию Ge. Этот эффект может быть использован для количественного анализа элементного состава системы $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$.

5. Установлены закономерности образования различных фаз силицидов железа при формировании слоистых структур Fe/Si, полученных при различных температурах роста в условиях сверхвысокого вакуума с использованием результатов компьютерного моделирования дифференциального сечения неупругого рассеяния отраженных электронов.
6. Методика изучения тонкой структуры спектров сечения неупругого рассеяния электронов, заключающаяся в разложении этих спектров на элементарные пики в виде универсальных функций сечения неупругого рассеяния электронов Тоугаарда, позволяющая более точно, чем в СХПЭЭ определить энергии потерь объемных и поверхностных плазмонов и их интенсивности, природу различных элементарных пиков потерь. Применение этой методики для анализа спектров различных силицидов железа, в которых пики объемных и поверхностных плазмонов не разрешены по энергии позволило разделить вклады объемных и поверхностных возбуждений в этих материалах.

Степень достоверности и апробация результатов

Научная обоснованность выводов, изложенных в диссертационной работе, обеспечивается использованием апробированных методик проведения экспериментов и обработки экспериментальных результатов, непротиворечивостью полученных результатов, полученных различными методами. Достоверность экспериментальных результатов, представленных в диссертационной работе, определяется использованием современного технологического и экспериментального оборудования, использованием лицензионных пакетов компьютерных программ.

Основные результаты работы были представлены на региональных, российских и международных конференциях, среди которых:

- XIX, XX, XXI Международные школы-семинары “Новые магнитные материалы микроэлектроники”, Москва, 2004; Москва, 2006; Москва, 2009;

- I, IV Euro-Asian Symposiums "Trends in MAGnetism" EASTMAG-2004, Krasnoyarsk, 2004, EASTMAG-2010, Ekaterinburg, 2010;
- II, III, Российские совещания по росту кристаллов и пленок кремния и исследованию их физических свойств и структурного совершенства, Кремний 2004, Иркутск, 2004, Кремний 2006, Красноярск, 2006;
- III International Conference "Fundamental Problems of Physics", Kazan, 2005;
- VII, XII Российские конференции по физике полупроводников, Москва 2005, Ершово 2015;
- X, XV Международные симпозиумы «Нанопизика и наноэлектроника», Нижний Новгород 2006, 2011;
- X, XIII, XVIII, XIX, XX, Международные научные конференции, посвященные памяти генерального конструктора ракетно-космических систем академика М.Ф. Решетнева «Решетневские чтения» Красноярск 2006, 2009, 2014, 2015, 2016;
- International Conferences "Functional Materials" ICFM-2007, ICFM-2011, ICFM-2013, Ukraine, Krimea, Partenit, 2007, 2011, 2013;
- Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), Moscow 2008;
- 3rd International Conference "Physics of electronic materials" Kaluga 2008;
- Workshop "Trend in nanomechanics and nanoengineering" Krasnoyarsk, 2009;
- II, III Международные симпозиумы «Нанотехнологии, энергетика и космос» Черноголовка, Россия 2011, Алматы, Казахстан 2013;
- Конференция и школа молодых ученых по актуальным проблемам физики полупроводниковых структур, Новосибирск 2014;
- Российская конференция по актуальным проблемам полупроводниковой фотоники «Фотоника-2015», Новосибирск 2015.
- Международная научно-практическая конференция «Наука и образование в XXI веке». Москва, 2015.
- Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». Санкт-Петербург, 2016.

- XI Конференция и X Школа молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе – Кремний-2016, Новосибирск, 2016.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 56 печатных трудах. Из них 23 статьи опубликованы в российских рецензируемых журналах, входящих в базы данных Web of Science, Scopus и перечень ВАК РФ. Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. Результаты, полученные в диссертационной работе вошли в материалы учебного пособия «Электронная спектроскопия поверхности твердых тел». Список основных публикаций автора по теме диссертационной работы приведен в конце диссертации.

Личный вклад автора заключается в выборе направления исследований, постановке задач, выборе концепции проведения экспериментов. Автору принадлежит решающая роль в анализе результатов и их обобщении. Все изложенные в диссертации оригинальные результаты получены автором лично, либо под его научным руководством аспирантами и сотрудниками Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М.Ф. Решетнева.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации - 319 страниц. Диссертация содержит 139 рисунков и 30 таблиц. Список цитируемой литературы включает 193 наименования.

Во введении обосновывается актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна полученных результатов, положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена анализу современного состояния исследований в области электронной спектроскопии поверхности твердых тел. приведен обзор

физических принципов, лежащих в основе современных методов исследования, обладающих высокой поверхностной чувствительностью: фотоэлектронной спектроскопии, электронной Оже-спектроскопии, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов. Значительное внимание уделено анализу влияния неупругого рассеяния электронов в приповерхностной области твердого тела на количественный анализ в электронной спектроскопии. Приведен обзор экспериментальных и теоретических работ, обосновывающих возможность вычисления из экспериментальных спектров потерь энергии отраженных неупругих электронов произведения сечения неупругого рассеяния электронов и средней длины неупругого пробега. Зависимость этого произведения от энергии потерь, можно рассматривать как спектр сечения неупругого рассеяния электронов, поскольку средняя длина неупругого пробега электронов практически не изменяется в небольшом интервале (приблизительно 50 эВ) энергетических потерь.

Представлен обзор литературы по теоретическим работам, использующих теорию диэлектрического отклика для вычислений из диэлектрической функции материала функцию потерь и сечение неупругого рассеяния электронов в различных средах.

По результатам анализа литературных данных обосновывается вывод о возможности использования спектров сечения неупругого рассеяния электронов для количественного анализа элементного состава, распределения элементов по глубине многокомпонентных композитных и слоистых структур с применением компьютерного моделирования этих спектров из диэлектрических функций составляющих материалов.

Во **второй главе** представлены краткие сведения о спектрометрах, технологических установках и экспериментальных методиках, используемых при выполнении диссертационной работы. Регистрация электронных спектров осуществлялась с помощью сверхвысоковакуумных спектрометров, а также комплекса аппаратуры для исследования вторично-эмиссионных свойств поверхности твердых тел. Для синтеза полупроводниковых и магнитных структур

использованы современные сверхвысоковакуумные комплексы молекулярно-лучевой эпитаксии, технологические установки термического испарения в условиях высокого и сверхвысокого вакуума.

В заключительном разделе главы обсуждены возможности лицензионных программных продуктов, которые были использованы для обработки экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов, рентгеновских фотоэлектронных и электронных Оже-спектров.

В **третьей главе** представлены результаты разработки пакета компьютерных программ моделирования сечения неупругого рассеяния отраженных электронов в рамках теории диэлектрического отклика. За основу компьютерных расчетов взята модель Юберо-Тоугаарда (Yubero-Tougaard) [1] взаимодействия электрона с веществом с известной диэлектрической функцией при пересечении им границы полубесконечной среды. В диссертационной работе эта модель была развита для структуры пленка-подложка, композитной структуры, состоящей из нескольких материалов с различными диэлектрическими функциями, слоистых структур с произвольным количеством слоев разных материалов. В наиболее общем случае пакет программ позволяет моделировать сечение неупругого рассеяния электронов в многослойной структуре с произвольным количеством слоев произвольной толщины, в каждом из которых может варьироваться состав.

Для моделирования спектров сечения неупругого рассеяния электронов в многокомпонентных структурах разработана и отлажена также компьютерная программа определения параметров Друде-Линдхарда диэлектрических функций эталонных материалов составляющих многокомпонентную структуру.

Разработанный пакет программ позволяет реализовать новые методики определения элементного состава, толщины пленки на подложке с различными диэлектрическими функциями, распределения элементов по толщине слоистых структур сравнением модельных и экспериментальных спектров сечения неупругого рассеяния электронов.

В четвертой главе приведены результаты исследований слоистых структур диоксида кремния на кремниевых подложках различной кристаллографической ориентации. Проведен сравнительный анализ спектров характеристических потерь энергии электронов и спектров сечения неупругого рассеяния электронов в составляющих слоистую структуру материалах – диоксида кремния и кремния.

С использованием разработанных компьютерных программ определены параметры диэлектрических функций Si и SiO₂, проведено моделирование спектров сечения неупругого рассеяния электронов в структурах пленка SiO₂ - подложка Si с разной толщиной пленки диоксида. При сравнительно небольшой толщине пленки диоксида кремния результаты определения его толщины из сравнения модельных спектров с расчетными, полученными при разных энергиях первичных электронов удовлетворительно согласуются между собой и результатами измерений другими методами. С увеличением толщины пленки SiO₂ необходимо учитывать распределение компонентов структуры по толщине на границе раздела пленка-подложка.

Обоснован и разработан метод определения распределения концентраций Si и SiO₂ по толщине интерфейса сравнением модельных и экспериментальных спектров сечения неупругого рассеяния электронов в слоистой структуре из условия одновременного согласия расчетных и экспериментальных спектров, полученных при разных энергиях первичных электронов.

Пятая глава посвящена исследованию двухкомпонентных композитных структур Fe_xSi_{1-x}, Mn_xSi_{1-x} и Ge_xSi_{1-x}. Показано, что максимумы спектров сечения неупругого рассеяния электронов пропорциональны концентрациям элементов, составляющих систему. На основе этих результатов предложен новый метод определения элементного состава двухкомпонентных систем в спектроскопии сечения неупругого рассеяния электронов по значениям λK_{\max} двухкомпонентных структур неизвестного состава из градуировочной прямой, построенной по этим значениям для эталонных образцов чистых элементов.

Для твердых растворов Ge_xSi_{1-x} впервые обнаружена аномальная зависимость λK_{\max} от энергии первичных электронов, выражающаяся в резком

увеличении потерь в диапазоне энергий $400 \div 450$ эВ. Показано, что максимум зависимости $\lambda K_{\max}(E_0)$ пропорционален содержанию германия в твердом растворе. Абсолютная величина максимума зависит также от технологии получения эпитаксиальных слоев и монокристаллических подложек Ge.

В **шестой главе** представлены результаты исследований методом спектроскопии сечения неупругого рассеяния электронов слоистых структур системы Fe-Si, полученных при разных технологических условиях.

С помощью методики, апробированной ранее для определения концентрации Fe и Si в однородной системе $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$, определены относительные атомные концентрации железа и кремния в слоистых структурах Si/Fe(d) и Fe/Si(d), где d – толщина верхнего слоя Fe или Si.

Систематическое изучение спектров потерь энергии отраженных электронов в слоистых структурах Fe(d)/Si(100) с разной толщиной слоя железа, изменяющегося, в том числе, в процессе ионного травления при послойном анализе данных структур, показало, что для количественной интерпретации полученных результатов необходимо учитывать возможность образования различных фаз силицидов железа в исследованных структурах даже при комнатной температуре.

Результаты исследований слоистых структур Fe/Si(100), полученных при различных технологических условиях, показали новые возможности количественного анализа элементного состава, распределения элементов по глубине, формирования различных фаз силицидов с использованием результатов компьютерного моделирования сечения неупругого рассеяния.

В **седьмой главе** представлены результаты комплексного сравнительного анализа исследований элементарных Si, Fe и различных силицидов железа методами спектроскопии сечения неупругого рассеяния электронов, спектроскопии характеристических потерь энергии отраженных электронов, электронной Оже-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Предложена новая методика исследования тонкой структуры спектров сечения неупругого рассеяния электронов с использованием разложения этих спектров на элементарные составляющие в виде универсальных функций сечения рассеяния Тоугаарда (Tougaard) [38].

Разложение спектров сечения неупругого рассеяния электронов на элементарные пики Тоугаарда позволяет оценить через поверхностные параметры отдельных возбуждений их вклады в общий спектр потерь энергии электронов.

Применение метода разложения спектров сечения неупругого рассеяния электронов для образцов силицидов кремния позволило определить энергии потерь объемных и поверхностных плазмонов и их интенсивности. Это особенно важно, поскольку в этих материалах пики различной природы энергетически не разрешены и определить эти характеристики спектров без разложения на элементарные пики не представляется возможным.

В **Заключении** приведены основные результаты и выводы, на основе которых обосновано и сформулировано новое направление в электронной спектроскопии поверхности твердых тел, отмечен вклад и выражены благодарности соавторам публикаций по теме диссертационной работы.

ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР

Электронная спектроскопия поверхности твердых тел интенсивно развивается с 60-х годов прошлого века. Именно в эти годы появились новые материалы и устройства микроэлектроники, в которых главную роль играют поверхностные явления. К ним относятся различные структуры на основе полупроводниковых гетеропереходов, полупроводниковые сверхрешетки, магнитные мультислои и др. Эти процессы стимулировали развитие физических основ и аппаратуры для анализа элементного состава, химических связей элементов в приповерхностной области твердого тела толщиной в несколько атомных слоев, а также распределение этих элементов по толщине приповерхностной области и площади поверхности.

Роль методов анализа локальных физико-химических свойств вещества существенно возрастает в наше время, когда интенсивно изучаются и внедряются в производство структуры нанометрового масштаба, в которых поверхность имеет определяющее значение в физических свойствах материала. В этом случае трудно переоценить роль в фундаментальных научных исследованиях и производственных технологиях методов электронной спектроскопии.

Электронная спектроскопия включает большое количество различных методов исследования поверхности, наиболее распространенными из которых в настоящее время являются фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС), электронная Оже-спектроскопия (ЭОС) и спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ).

Оже-электронная спектроскопия. Эмиссия Оже-электронов обусловлена Оже-эффектом, который является следствием ионизации одной из внутренних оболочек атома под действием первичного электронного пучка (рисунок 1.1).

Энергия электронов в атоме отсчитывается от уровня Ферми E_F . Энергии потолка валентной зоны и дна зоны проводимости обозначены на рисунке E_V и E_C соответственно. E_K , E_{L_1} , E_{L_2} – энергии ионизации уровней – K , L_1 и L_2 соответственно. Работа выхода электрона обозначается ϕ . Первичный электрон с энергией E_P создает в данном примере вакансию на уровне K атома. Образовавшаяся вакансия через время $\tau \sim 10^{-14} \dots 10^{-16}$ с заполняется электроном с какого-либо верхнего уровня (с уровня L_1 на рисунке 1.1). Избыток энергии $E_K - E_{L_1}$ может освободиться в виде характеристического рентгеновского излучения с энергией кванта $\hbar\omega = E_K - E_{L_1}$. Поскольку фотоны обладают большой средней длиной свободного пробега в твердом теле, то эмиссия фотонов не представляет интереса для исследования поверхности, а используется в известном методе рентгеновского микроанализа для изучения элементного состава массивных образцов. Оже-процесс является альтернативным излучению

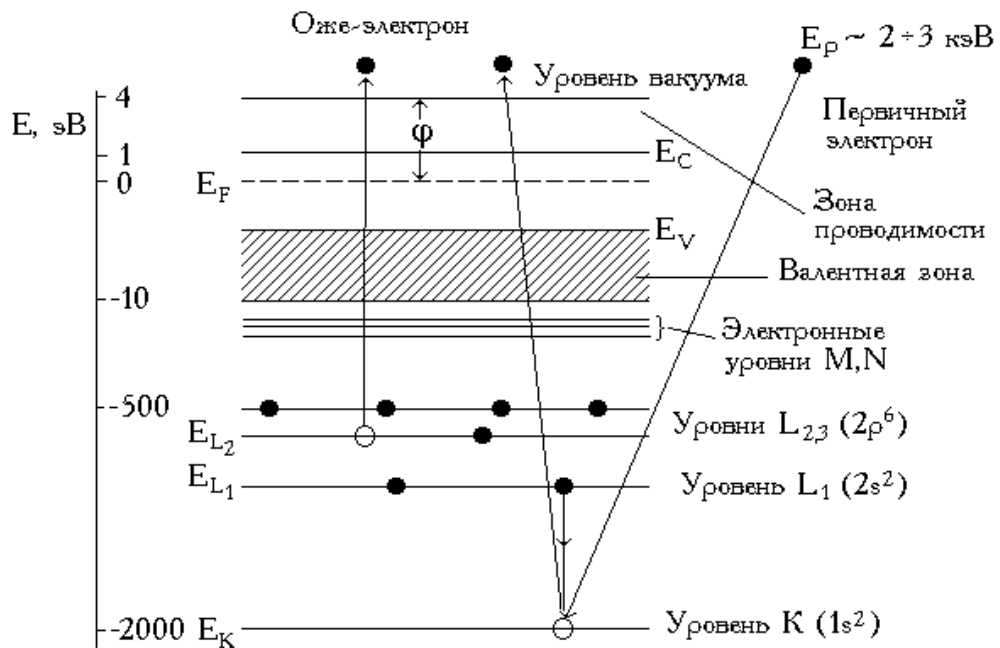


Рисунок 1.1. Схема генерации Оже-электрона [39]

фотона, избыточная энергия в этом случае передается третьему электрону, находящемуся, например, на уровне L_2 . Этот электрон (*Оже-электрон*) испускается в вакуум с энергией, рассчитанной по выражению

$$E_A = E_K - E_{L_1} - E_{L_2} - U(L_1, L_2) - \varphi. \quad (1.1)$$

Слагаемое U в формуле (1.1) учитывает, что в конечном состоянии атом оказывается дважды ионизованным в результате образования вакансий на уровнях L_1 и L_2 . Оно учитывает изменения энергии связи L_2 -электрона, когда удален L_1 -электрон, и энергии связи L_1 -электрона при наличии вакансии на уровне L_2 .

Согласно формуле (1.1), энергия Оже-электрона определяется энергиями связи соответствующих атомных уровней данного элемента. Таким образом, для каждого элемента существует определенный, характерный только для этого элемента набор энергий Оже-электронов. Этот факт служит основой качественного элементного анализа поверхности методом электронной Оже-спектроскопии. По характерному набору пиков в энергетическом спектре Оже-электронов идентифицируют элементный состав исследуемого вещества.

Фотоэлектронная спектроскопия. В основе фотоэлектронной спектроскопии лежит *фотоэлектронная эмиссия (внешний фотоэффект)*. Фотоэлектронная эмиссия является результатом трех последовательных процессов: поглощение фотона и появление электрона с энергией более высокой, чем средняя энергия электронов в твердом теле; движение электрона к поверхности, при котором часть его энергии может рассеяться; выход электрона в среду через границу раздела.

Для выхода электрона с какого-либо внутреннего (остовного) уровня i атома, характеризующегося энергией связи E_B , энергия фотоэлектрона должна превышать сумму работы выхода φ и энергии связи данного уровня. Избыточная энергия фотона передается фотоэлектрону в виде его кинетической энергии:

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_B - \varphi. \quad (1.2)$$

В фотоэлектронной спектроскопии может быть использован любой фотон, энергия которого превышает работу выхода электрона для металлов или сродство к электрону для полупроводников и диэлектриков. Наиболее часто источниками фотонов в РФЭС служат K_{α} линии алюминия (1486,6 эВ) и магния (1253,6 эВ)

Достаточно узкие спектральные линии фотоэлектронов, положение которых весьма чувствительно к химическому состоянию элементов на поверхности, делает этот метод весьма удобным для химического анализа.

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов.

Спектроскопия характеристических потерь энергии отраженных электронов является одним из распространенных методов электронной спектроскопии, в котором исследуются неупругие электроны, испытавшие дискретные потери энергии при отражении от поверхности твердого тела. В зарубежной литературе этот метод обычно называют Reflection electron energy loss spectroscopy (REELS) – спектроскопия потерь энергии отраженных электронов.

Пики характеристических потерь энергии электронов располагаются вблизи пика упруго отраженных электронов. В отличие от пиков Оже-электронов, положения которых не зависят от энергии первичных электронов E_p , энергетические положения пиков характеристических потерь определяется энергией первичных электронов. При смещении максимума упруго отраженных электронов при изменении E_p пики характеристических потерь смещаются вместе с ним, оставаясь на одинаковом энергетическом расстоянии от упругого пика.

Потери энергии электронов связаны с различными процессами на поверхности твердого тела, к которым относятся возбуждение в твердом теле квазичастиц фононов и плазмонов; колебания адсорбированных на поверхности атомов и молекул; одночастичные возбуждения валентных электронов (внутризонные и межзонные переходы), ионизация внутренних атомных уровней. Характеристические потери охватывают большой диапазон энергии от нескольких миллиэлектронвольт до более, чем 10^3 эВ (рисунок 1.2). Поэтому для

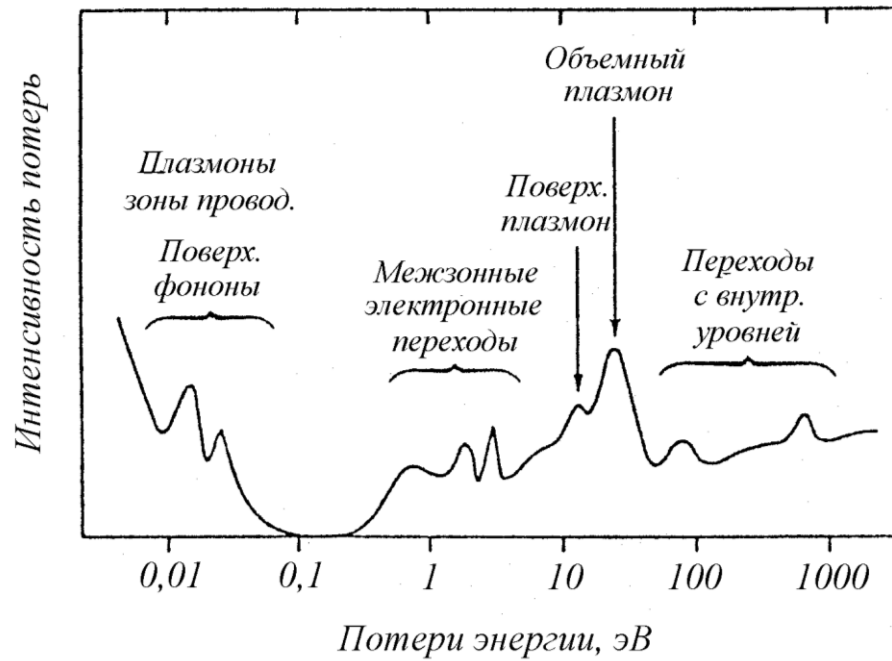


Рисунок 1.2. Общий вид спектра характеристических потерь энергии электронов [40]

реализации этого метода во всем интервале энергии требуются различные экспериментальные методики, чтобы достичь требуемого разрешения как при очень малых, так и при достаточно больших энергиях возбуждения [40].

Наиболее интенсивными в спектре характеристических потерь являются потери, связанные с возбуждением объемных и поверхностных плазмонов.

Объемные плазменные колебания в твердом теле представляют собой продольные колебания электронного газа относительно положительно заряженного ионного остова, а частота этих колебаний (плазменная частота) определяется соотношением

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n}{m \epsilon_0}}. \quad (1.3)$$

где n – концентрация электронов; e – элементарный заряд, m – масса электрона.

Как видно из приведенного соотношения, частота плазменных колебаний и, соответственно, энергия плазмона в твердом теле зависит только от плотности электронов, участвующих в этом процессе. Для металлов $n \cong 10^{23} \text{ см}^{-3}$, что соответствует $\omega_p = 1,8 \cdot 10^{16} \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$. Для возбуждения колебаний такой частоты

необходимо затратить энергию $\hbar\omega_p \approx 12$ эВ. Измеренные значения энергии плазменных колебаний составляют для магния 10.6 эВ, для алюминия 15.3 эВ [40].

Спектры характеристических потерь энергии электронов являются потенциальными носителями информации о составе и химическом состоянии элементов на поверхности твердого тела и адсорбированных слоев. Для чистой поверхности кристалла положение пиков объемных и поверхностных плазмонов на электронном спектре является характеристикой вещества, что позволяет идентифицировать отдельные элементы. СХПЭЭ позволяет получать информацию о химических реакциях, происходящих на поверхности при нанесении на нее тонких покрытий или адсорбции атомов другого элемента. Энергия пиков плазменных потерь меняется в зависимости от структурных модификаций одного и того же элемента. Так, например, для различных кристаллических состояний углерода (алмаз, графит, аморфное состояние) энергия объемного плазмона меняется от 33 до 22 эВ. Структура спектра характеристических потерь энергии электронов, положения и интенсивности пиков плазменных потерь будут трансформироваться вследствие изменения за счет химических превращений плотности электронов, участвующих в плазменных колебаниях [41].

1.1. Количественный анализ в электронной спектроскопии

Методы электронной Оже-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в настоящее время наиболее широко применяются для количественного определения атомных концентраций элементов, находящихся на поверхности. Основой количественного анализа этими методами является тот факт, что интенсивность соответствующего Оже-пика или фотоэлектронного пика данного элемента пропорциональна концентрации этого элемента на поверхности. Для количественного анализа в ЭОС и РФЭС используют одни и те же подходы: вычисление интенсивности

электронного пика из первых принципов, использование эталонных образцов, учет матричных поправок и т.д. Рассмотрим принципы количественного элементного анализа на примере электронной Оже-спектроскопии.

Исходя из общих физических принципов, рассматривая суммарный вклад, вносимый различными механизмами в образование сигнала Оже-электронов, можно записать в общем виде следующее выражение для тока Оже-электронов данного атома i :

$$I_i = I_p(E_p) X_i \sigma_{Ai}(E_p) [1 + r_i(E_i)] \lambda_i(E_i, X_i) \gamma_i T, \quad (1.4)$$

здесь $I_p(E_p)$ - ток первичных электронов с энергией E_p ,

X_i - концентрация элемента i в анализируемой точке,

$\sigma_{Ai}(E_p)$ - сечение ионизации уровня A элемента i при энергии E_p ,

$[1 + r_i(E_i)]$ - фактор обратного рассеяния, характеризующий дополнительную ионизацию уровня E_i данного атома вторичными (рассеянными назад) электронами,

$\lambda_i(E_i, X_i)$ - длина свободного пробега электрона (глубина выхода),

γ_i - вероятность соответствующего Оже-перехода,

T - регистрационная эффективность энергоанализатора.

Наиболее существенный вклад в итоговый выход Оже-электронов вносят сечение ионизации соответствующего энергетического уровня атома, фактор обратного рассеяния и длина свободного неупругого пробега электрона.

Зависимость сечения ионизации электронным ударом различных атомных уровней достаточно хорошо изучена как теоретически, так и экспериментально. Характерной чертой этой зависимости является резкое возрастание сечения вблизи порога ионизации, равного энергии связи основного уровня. После достижения максимума при энергии в 3 - 4 раза, превышающей пороговую энергию, сечение ионизации медленно уменьшается.

Дополнительный вклад в выход Оже-электронов за счет обратного рассеяния для некоторых элементов может достигать 80 - 90 % [42].

Коэффициенты обратного рассеяния обычно рассчитывают с помощью формулы, предложенной в работе [43].

Средняя длина свободного пробега до неупругого рассеяния электрона зависит от его энергии и атомной плотности образца N . Результаты экспериментов свидетельствуют (рисунок 1.3), что средняя длина свободного пробега электронов имеет минимум, расположенный вблизи $50 \div 100$ эВ, плавно возрастает с увеличением энергии электронов.

Наиболее удовлетворительное согласие с многочисленными экспериментальными данными дается выражением

$$\lambda_i = 538E_i^{-2}N^{-1/3} + 0,41E_i^{1/2}N^{-1/2}, \quad (1.5)$$

где λ_i измеряется в нанометрах, E_i - в электронвольтах.

Существуют многочисленные базы данных, в которых приведены средние длины свободного пробега электронов в чистых элементах и их соединений. Наиболее часто используется база данных [45] для $\lambda(E)$, вычисленных в соответствии с формулой, полученной Танумой (Tanuma), Поувеллом (Powell) и Пенном (Penn) [46].

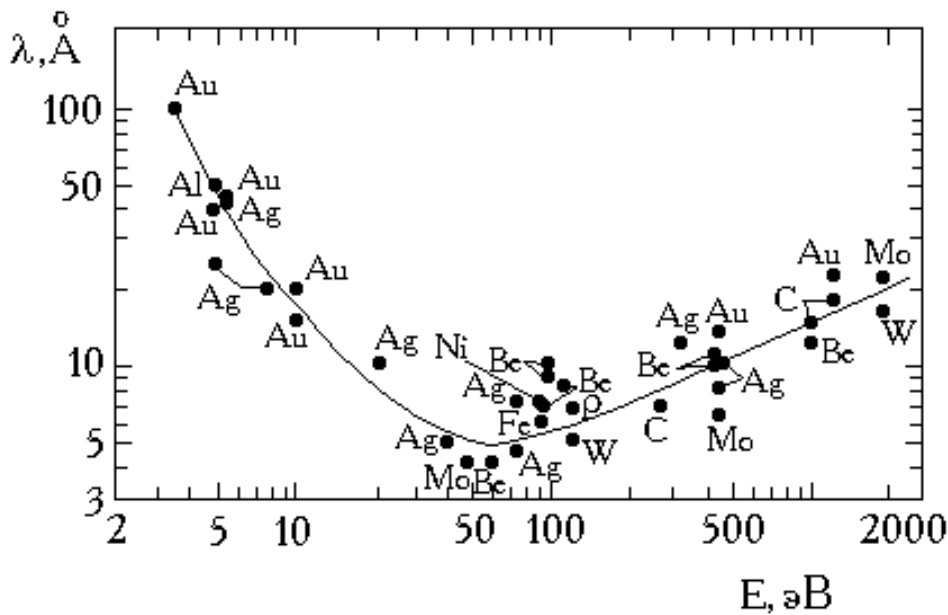


Рисунок 1.3. Универсальная кривая зависимости длины свободного пробега электронов от энергии [44]

Наиболее простой и распространенный приближенный метод количественного анализа как в электронной Оже-спектроскопии, так и в фотоэлектронной спектроскопии - метод коэффициентов элементной чувствительности.

Отправной точкой метода коэффициентов элементной чувствительности является допущение, что интенсивность Оже-сигнала I_i элемента i пропорциональна его концентрации на поверхности X_i . Это соответствует замене всех сомножителей в уравнении (1.4), кроме X_i , константой S_i :

$$I_i = S_i X_i. \quad (1.6)$$

Константа S_i определяет чувствительность метода к данному элементу и поэтому ее называют *коэффициентом элементной чувствительности*. Коэффициенты элементной чувствительности обычно введены в базы данных современных электронных спектрометров.

Поскольку $\sum_{i=1}^n X_i = 1$, где n - число элементов в исследуемой системе, то из

соотношения (1.6) получим рабочую формулу для вычисления концентраций элементов на поверхности:

$$X_i = \frac{I_i/S_i}{\sum_{j=1}^n I_j/S_j} = \left(\frac{I_1 S_i}{I_i S_1} + \frac{I_2 S_i}{I_i S_2} + \frac{I_3 S_i}{I_i S_3} + \dots + \frac{I_n S_i}{I_i S_n} \right)^{-1}. \quad (1.7)$$

Интенсивность Оже- или фотоэлектронного пика служит количественной мерой числа электронов с соответствующей энергией. Наиболее точно этой цели служит площадь под кривой соответствующего пика, вычисленная после вычитания фона в интегральном электронном спектре $N(E)$. В количественном анализе в фотоэлектронной спектроскопии коэффициенты элементной чувствительности определяются из интегральных фотоэлектронных спектров, в которых за меру интенсивности пика берется площадь кривой. В электронной Оже-спектроскопии исторически сложилась традиция представлять электронные спектры в дифференциальном виде $dN(E)/dE$. В этом случае за меру

интенсивности Оже-пика берут амплитуду производной от ее максимума до минимума (peak-to-peak амплитуда).

1.2. Влияние неупругого рассеяния электронов на количественный анализ в электронной спектроскопии

Для достоверного количественного анализа элементного состава в электронной спектроскопии необходимо как можно точнее определить интенсивность соответствующего пика в электронном спектре, на величину которой существенное влияние оказывают процессы неупругого рассеяния электронов эмитированных атомом вблизи поверхности твердого тела при их движении к поверхности. В результате нескольких актов неупругого рассеяния, сопровождающихся потерями энергии, часть электронов не дает вклада в интенсивность соответствующего пика в спектре энергетического распределения электронов. В результате интенсивность измеренного пика будет существенно меньше той, которая бы наблюдалась в отсутствие неупругого рассеяния. Вследствие механизма неупругого рассеяния электронов каждый пик в электронном спектре сопровождается фоном неупругих электронов, структура которого зависит от длины пути электронов в твердом теле и механизмов рассеяния. Определение энергетической зависимости числа электронов, создающих фон неупругих электронов в спектре, требует глубокого понимания всех процессов, которые приводят к появлению фоновых электронов. Это представляет достаточно сложную задачу, поэтому на ранних этапах развития количественного анализа в электронной спектроскопии были предложены методы учета фона, в большей или меньшей степени обоснованные физическими механизмами процессов. Для грубой оценки фоновой составляющей используют линейную зависимость числа неупругих электронов от их энергии, представляющую прямую линию, проведенную через начальную и конечную точку спектра.

В наиболее часто используемом методе вычитания нелинейного фона, называемом методом Ширли (Shirley), фон в каждой точке связывается с неупругими электронами, которые, как предполагается, возникают исключительно из-за рассеяния электронов более высоких энергий, и, таким образом, фон оказывается пропорциональным интегральной интенсивности электронов с бóльшей кинетической энергией. Практический алгоритм использования метода Ширли приведен в [47].

В настоящее время неупругое рассеяние электронов при их движении от точки возбуждения до поверхности твердого тела базируется на стандартной теории транспорта частиц в среде [48]. Поскольку энергетическое разрешение в методах Оже- и фотоэлектронной спектроскопии порядка 1 эВ, то рассеяние на фононах рассматривается как упругое взаимодействие. Рассмотрим физическую ситуацию, изображенную на рисунке 1.4. Электроны возбуждены в результате оже-переходов или поглощения фотонов в точке A на расстоянии x от поверхности полубесконечного твердого тела. Задача состоит в нахождении энергетического распределения электронов, прошедших через поверхность.

Отдельный электрон с начальной энергией E_0 на своем пути к поверхности будет испытывать упругие и неупругие взаимодействия с частицами твердого тела. Неупругие взаимодействия приведут к тому, что вышедший с поверхности в вакуум электрон будет иметь энергию E , которая меньше чем E_0 . Упругие взаимодействия также важны, так как в результате отклонений электрона от прямолинейной траектории увеличивается общая длина пробега электрона в твердом теле, приводящая к увеличению общего числа неупругих столкновений.

Пусть $F(E_0, \bar{\Omega}_0, x)$ - спектр первичного возбуждения, т.е. среднее число электронов на одну бомбардирующую частицу (фотон, электрон и др.), возбужденных на глубине x на единице пути с энергией E_0 в единичном интервале энергии в направлении $\bar{\Omega}_0$ в единичном телесном угле. Тогда среднее число частиц электронов на одну бомбардирующую частицу, возбужденных в интервале расстояний до поверхности от x до $(x+dx)$, в интервале энергии от E_0 до

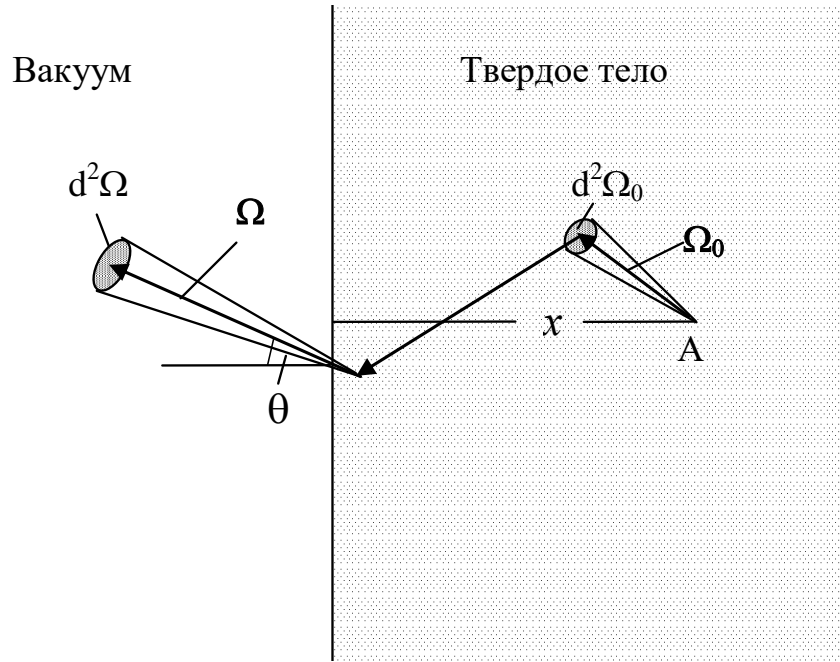


Рисунок 1.4. Эмиссия электрона, возбужденного на глубине x от поверхности.

$(E_0 + dE_0)$, в телесном угле $d^2\Omega_0$ в направлении $\vec{\Omega}_0$ (см. рис. 1.4) будет равно $F(E_0, \vec{\Omega}_0, x) dE_0 d^2\Omega_0 dx$. Обозначим, далее, вероятность для электрона возбужденного на глубине x с начальной энергией E_0 и направлением $\vec{\Omega}_0$ достичь поверхности с энергией в интервале $(E, E + dE)$ в телесном угле $d^2\Omega$ в направлении $\vec{\Omega}$ через $P(E_0, \vec{\Omega}_0, x; E, \vec{\Omega}) dE d^2\Omega$, где $P(E_0, \vec{\Omega}_0, x; E, \vec{\Omega})$ - функция распространения. Представляя поток эмитированных электронов в виде $J(E, \vec{\Omega}) dE d^2\Omega$, где $J(E, \vec{\Omega})$ спектр эмитированных электронов, получим

$$J(E, \vec{\Omega}) = \int dE_0 \int d^2\Omega_0 \int dx F(E_0, \vec{\Omega}_0, x) P(E_0, \vec{\Omega}_0, x; E, \vec{\Omega}). \quad (1.8)$$

Первичный спектр зависит от типа и энергии эмитированных частиц. Профиль распределения по глубине определяется затуханием первичного пучка, а также составом среды. Выражение (1.8) упрощается, если исходное излучение изотропно, т.е. не зависит от направления эмиссии $\vec{\Omega}_0$:

$$F(E_0, \vec{\Omega}_0, x) \equiv F(E_0, x) \quad (1.9)$$

и функция распространения P может быть также определена, как для изотропного источника

$$P = P(E_0, x; E, \vec{\Omega}). \quad (1.10)$$

Влияние упругого и неупругого рассеяния описываются функцией распространения $P(E_0, x; E, \vec{\Omega})$. Определение вида этой функции – задача теории транспорта электронов.

Рассмотрим случай рассеяния электронов без углового отклонения. Тогда можно записать

$$J(E, \vec{\Omega}) = \int dE_0 \int dx F(E_0, x) G(E_0, R, E), \quad (1.11)$$

с

$$R = x / \cos \theta \quad (1.12)$$

где $G(E_0, R; E)$ - вероятность для электрона иметь энергию в интервале (E, dE) после прохождения пути R , θ - угол между направлением движения электрона в вакууме $\vec{\Omega}$ и внешней нормалью к поверхности (рисунок 1.4).

Эффекты упругого и неупругого рассеяния можно разделить, представив функцию распространения P в виде интеграла произведения двух функций, одна из которых определяет угловое рассеяние электронов, другая – потери энергии:

$$P(E_0, \vec{\Omega}_0, x; E, \vec{\Omega}) = \int dR Q(E_0, \vec{\Omega}_0, x; R, \vec{\Omega}) G(E_0, R; E), \quad (1.13)$$

здесь $Q(E_0, \vec{\Omega}_0, x; R, \vec{\Omega}) dR d^2\Omega$ - вероятность для электрона, достигшего поверхности двигаться в телесном угле $d^2\Omega$ в направлении $\vec{\Omega}$ после прохождения пути от R до $R + dR$.

В дальнейшем мы будем рассматривать ситуацию, когда потери энергии электронов T много меньше их начальной энергии E_0 ($T \ll E_0$).

Обозначим вероятность для электрона с энергией E потерять в процессе неупругого рассеяния энергию в интервале от T до $T + dT$ на участке пути δR после прохождения пути от R до $R + dR$ как $K(E, T) dT \delta R$. Функция $K(E, T)$,

которая называется *дифференциальным сечением неупругого рассеяния электронов*, сильно зависит от T , но незначительно от E , поэтому в первом приближении можно пренебречь зависимостью K от E .

В этом приближении задача многократного рассеяния электронов имеет точное решение. Функция G в этом случае определяется формулой Ландау [49]

$$G(E_0, R; E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} ds \exp[is\varepsilon - R \sum(s)] \quad (1.14)$$

где

$$\varepsilon = E_0 - E \quad (1.15)$$

и

$$\sum(s) = \int_0^{\infty} dTK(T)(1 - e^{-sT}). \quad (1.16)$$

Функция $K(E, T)$ имеет структуру, связанную с возбуждением плазмонов при $T \cong \hbar\omega_p$, где ω_p - частота плазменных колебаний. K стремится к нулю при $T \rightarrow 0$. В металлах эта зависимость приблизительно линейна при достаточно малых потерях. Такое поведение характерно для свободного электронного газа.

Для небольших потерь энергии $\varepsilon \leq 20 \text{ эВ}$ только очень малое количество актов рассеяния будут вносить вклад в спектр неупругого рассеяния. В этом случае будут преобладать только дискретные потери энергии. Мы можем в этом случае представить экспоненту в (1.14) в виде

$$e^{-R \sum s} = e^{-R/\lambda} \left\{ 1 + R \int dTK(T)e^{-isT} + \frac{1}{2} R^2 \int dTK(T) \int dT'K(T') \exp[-is(T + T')] + \dots \right\} \quad (1.17)$$

с

$$\frac{1}{\lambda} = \int_0^{\infty} dTK(T). \quad (1.18)$$

Тогда энергетическая функция потерь примет вид

$$G(E_0, R; E) = e^{-R/\lambda} \left[\delta(\varepsilon) + RK(\varepsilon) + \frac{1}{2} R^2 \int_0^\infty dTK(T)K(\varepsilon - T) \dots \right]. \quad (1.19)$$

Первый член в квадратных скобках выражения (1.19) (дельта функция от ε) представляет в спектре нулевые потери энергии, второй член соответствует одиночному акту рассеяния, третий – двукратному и т.д.

В качестве примера рассмотрим систему, в которой потери энергии связаны только с возбуждением плазмонов с дифференциальным сечением потерь энергии электронов

$$K(T) \approx \frac{1}{\lambda_p} \delta(T - \hbar\omega_p), \quad (1.20)$$

где λ_p - средняя длина пути генерации плазмона. Тогда выражение (1.19) преобразуется к виду

$$G(E_0, R; E) = e^{-R/\lambda_p} \left[\delta(\varepsilon) + \frac{R}{\lambda_p} \delta(\varepsilon - \hbar\omega_p) + \frac{1}{2} \left(\frac{R}{\lambda_p} \right)^2 \delta(\varepsilon - 2\hbar\omega_p) + \dots \right], \quad (1.21)$$

в котором коэффициенты соответствуют известному распределению Пуассона.

Задача нахождения потока эмитированных электронов становится еще более простой, если источник однородный и изотропный. Для изотропного первичного излучения электронов можно записать

$$F(E_0, \bar{\Omega}_0, x) \approx F(E_0). \quad (1.22)$$

Тогда уравнение (1.8) будет иметь вид

$$J(E, \bar{\Omega}) = 4\pi \int dE_0 F(E_0) \int_0^\infty dx P(E_0, x; E, \bar{\Omega}). \quad (1.23)$$

В работах [48, 50] для этих условий получено следующее выражение для потока электронов J , выходящих с поверхности

$$J(E, \bar{\Omega}) = \cos\theta \int dE_0 F(E_0) \left[\int_0^{R_1} dR + \left(\frac{16\lambda_1}{3\pi} \right)^{1/2} \int_{R_1}^\infty \frac{dR}{\sqrt{R}} \right] G(E_0, R; E). \quad (1.24)$$

Параметры R_1 и λ_1 связаны между собой соотношением

$$R_1 = \frac{16}{3\pi} \lambda_1, \quad (1.25)$$

которое следует из условия стационарности потока электронов, т.е. $\partial J / \partial R_1 = 0$.

Полагая $R_1 = \infty$, что можно сделать, если пренебречь угловым рассеянием эмитированных с поверхности электронов, то выражение (1.24) примет вид

$$J(E, \vec{\Omega}) \approx \lambda \cos \theta \int dE_0 F(E_0) \left[\delta(E_0 - E) + \lambda K(E_0 - E) + \lambda^2 \int dTK(T) K(E_0 - E - T) \dots \right]. \quad (1.26)$$

Вводя новую величину, характеризующую поток эмитированных с поверхности электронов

$$j(E) = \frac{J(E, \vec{\Omega})}{\lambda \cos \theta} \quad (1.27)$$

выражение (1.26) можно записать в виде

$$j(E) \approx F(E) + \lambda \int dE_0 F(E_0) \left[K(E_0 - E) + \lambda \int dTK(T) K(E_0 - E - T) \dots \right]. \quad (1.28)$$

Для первичного спектра электронов в гауссовой форме и с функцией потерь в виде

$$K(T) = A T e^{-\beta T}, \quad 0 \leq T < \infty \quad (1.29)$$

с независимыми от энергии величинами A и β , определяемыми длиной свободного пробега электронов в твердом теле и параметрами гауссовой кривой, поток электронов $j(E)$, ограничиваясь первыми двумя слагаемыми в (1.28), можно представить в виде [48]

$$j(E) \approx F(E) + \int_E^\infty dE_0 F(E_0) \lambda K(E_0 - E). \quad (1.30)$$

Используя преобразования Фурье, как это сделано в работе [48], можно выразить исходный спектр $F(E)$ через измеренный спектр $j(E)$

$$F(E) = j(E) - \int_E^\infty dE' j(E') \lambda K(E' - E), \quad (1.31)$$

причем, полученное соотношение (1.31), несмотря на используемые приближения, является точным для всей области вблизи пика в спектре электронной эмиссии, если не рассматривать угловые отклонения частиц.

Уравнение (1.31) аналогично выражению в методе вычитания фона Ширли, которое в данных обозначениях примет вид

$$F(E) = j(E) - \int_E^{\infty} dE' j(E') k, \quad (1.32)$$

в котором константа k

$$k = j(E_2) \left(\int_{E_2}^{\infty} dE' j(E') \right)^{-1} \quad (1.33)$$

1.3. Сечение неупругого рассеяния электронов

Таким образом, для корректной интерпретации электронных спектров необходимо знание дифференциального сечения неупругого рассеяния электронов по потерям энергии $K(E, E_0 - E)$, здесь $E_0 - E$ - потери энергии электронов при энергии E .

В настоящее время для определения дифференциального сечения неупругого рассеяния электронов из экспериментов (а точнее произведения средней длины неупругого пробега электронов и дифференциального сечения неупругого рассеяния электронов) из спектроскопии характеристических потерь энергии отраженных электронов широко используется метод, предложенный Тоугаардом (Tougaard) [51, 52]. Поток обратно рассеянных электронов в этих экспериментах также описывается выражением вида (1.8) и зависит от функций, связанных с потерями энергии и отклонениями от направления движения при взаимодействии с частицами твердого тела. В работе [38] приведен общий вид функции, описывающей отклонения частиц от их направления при движении в твердом теле (в предыдущем разделе мы отклонением электронов от первоначального пути пренебрегали). Согласно результатам этой работы

$$Q(R) = A(\eta_0, \eta) \lambda_1^{-1} e^{-R/L}, \quad (1.34)$$

здесь $L \approx 2\lambda_1$ - декремент затухания, а λ_1 средняя длина свободного пробега для упруго рассеянных электронов. R , как и ранее, определяет длину пути электрона при его движении в твердом теле до выхода в вакуум. Функция потерь энергии имеет вид (1.14). В этом случае поток рассеянных электронов равен [52,53]

$$J_l(E, \Omega) = \frac{A(\eta_0, \eta)}{\lambda_1} \int ds \frac{e^{is(E_0 - E)}}{\sum(s) + 1/L}. \quad (1.35)$$

В этой формуле E и E_0 - энергии рассеянного и первичного электронов соответственно.

Применяя Фурье-преобразования сначала относительно E , затем относительно s , получим

$$\frac{A(\eta_0, \eta)}{\lambda_1} \delta(E_0 - E) = \frac{\lambda + L}{\lambda L} J_l(E, \Omega) - \int dE' K(E' - E) J_l(E', \Omega) \quad (1.36)$$

Принимая во внимание только относительные измерения потока имитированных электронов, положим

$$j_l(E) \equiv J_l(E, \Omega) \frac{\lambda + L}{\lambda L} \frac{\lambda_1}{A(\eta_0, \eta)}. \quad (1.37)$$

Тогда

$$\delta(E_0 - E) = j_l(E) - \frac{\lambda L}{\lambda + L} \int_E^\infty dE' K(E' - E) j_l(E') \quad (1.38)$$

Так как $j_l(E) = 0$ для $E > E_0^+$, где E_0^+ - верхняя граница пика упруго отраженных электронов и поскольку (обозначая через E_0^- границу упругого пика со стороны низких значений энергий

$$\int_{E_0^-}^{E_0^+} K(E' - E) j_l(E') dE' \approx K(E_0 - E) \int_{E_0^-}^{E_0^+} j_l(E') dE', \quad (1.39)$$

получим

$$\delta(E_0 - E) = j_l(E) - \frac{\lambda L}{\lambda + L} \int_E^{E_0^-} K(E' - E) j_l(E') dE' - \frac{\lambda L}{\lambda + L} K(E_0 - E) A_p \quad (1.40)$$

здесь

$$A_p = \int_{E_0^-}^{E_0^+} j_l(E') dE'$$

площадь пика упруго отраженных электронов.

Для $E \leq E_0^-$ получим рекурсивное соотношение для определения $[\lambda L/(\lambda + L)]K(E_0 - E)$

$$\frac{\lambda L}{\lambda + L} K(E_0 - E) = \frac{j_l(E) - \int_E^{E_0^-} \frac{\lambda L}{\lambda + L} K(E' - E) j_l(E') dE'}{\int_{E_0^-}^{E_0^+} j_l(E') dE'} \quad (1.41)$$

Разделяя спектр характеристических потерь энергии электронов на каналы с энергией E_i и шириной каждого канала ΔE , что имеет место в реальном эксперименте при автоматизированной процедуре записи спектра отраженных электронов в электронном виде, мы можем преобразовать уравнение (1.41) к виду, удобному для компьютерной обработки

$$\frac{\lambda L}{\lambda + L} K(E_0 - E_i) = \frac{j_l(E_i) - \sum_{m=1}^{i-1} \frac{\lambda L}{\lambda + L} K(E_0 - E_{i-m}) j_l(E_m) \Delta E}{\int_{E_0^-}^{E_0^+} j_l(E') dE'} \quad (1.42)$$

Соотношение (1.42) может быть использовано и для обработки спектра неупругих электронов, когда измеренный спектр не содержит упругого пика. В этом случае знаменатель в правой части этого соотношения, который равен площади упругого пика, неизвестен и является при расчетах подгоночным параметром.

Для материалов, в которых спектр потерь электронов вблизи упругого пика имеет ярко выраженную структуру с отдельными пиками, связанными с возбуждением плазмонов или межзонных переходов, длина свободного пробега упруго отраженных электронов λ_1 значительно больше длины свободного пробега

неупругих электронов λ . Поскольку, как отмечалось выше $L \approx 2\lambda_1$, то $L \gg \lambda$.

Тогда $\frac{\lambda L}{\lambda + L} \approx \lambda$. Таким образом, из результатов экспериментов согласно соотношению (1.42) можно определить произведение средней длины свободного пробега на дифференциальное сечение неупругих электронов. Зная зависимость длины свободного пробега от энергии электронов, можно вычислить и сечение рассеяния неупругих электронов. На практике в этой процедуре часто нет необходимости, так как для многих практических задач электронной спектроскопии (вычитания фона неупругих электронов, изучения топографии поверхности и др.) достаточно знать функцию $\lambda K(T)$, где $T = E_0 - E$ - потери энергии электронов при отражении от поверхности исследуемого материала.

Пакет компьютерных программ, реализующий метод вычисления произведения средней длины свободного пробега и сечения неупругого рассеяния отраженных электронов по приведенному выше алгоритму QUASES™_XS_REELS (Quantitative Analysis of Surfaces by Electron Spectroscopy cross sections determined by REELS) разработан Тоугаардом [54] и в настоящее время широко применяется для обработки экспериментальных спектров. На рисунке 1.5 приведены в качестве примера результаты расчета по этой программе для кремния. Верхний рисунок представляет интегральный спектр очищенной кремниевой пластины, полученный при энергии первичных электронов 3000 эВ. На нижнем - представлена, вычисленная из этого спектра зависимость $\lambda K(T)$ в пакете QUASES™_XS_REELS в соответствии с приведенным выше алгоритмом.

В исходном экспериментальном спектре вблизи интенсивного пика упруго отраженных электронов с энергией, близкой к энергии первичных электронов E_0 присутствуют несколько пиков кратных потерь на возбуждение объемных плазмонов в кремнии с энергиями потерь приблизительно 17, 34, 51 ... эВ.

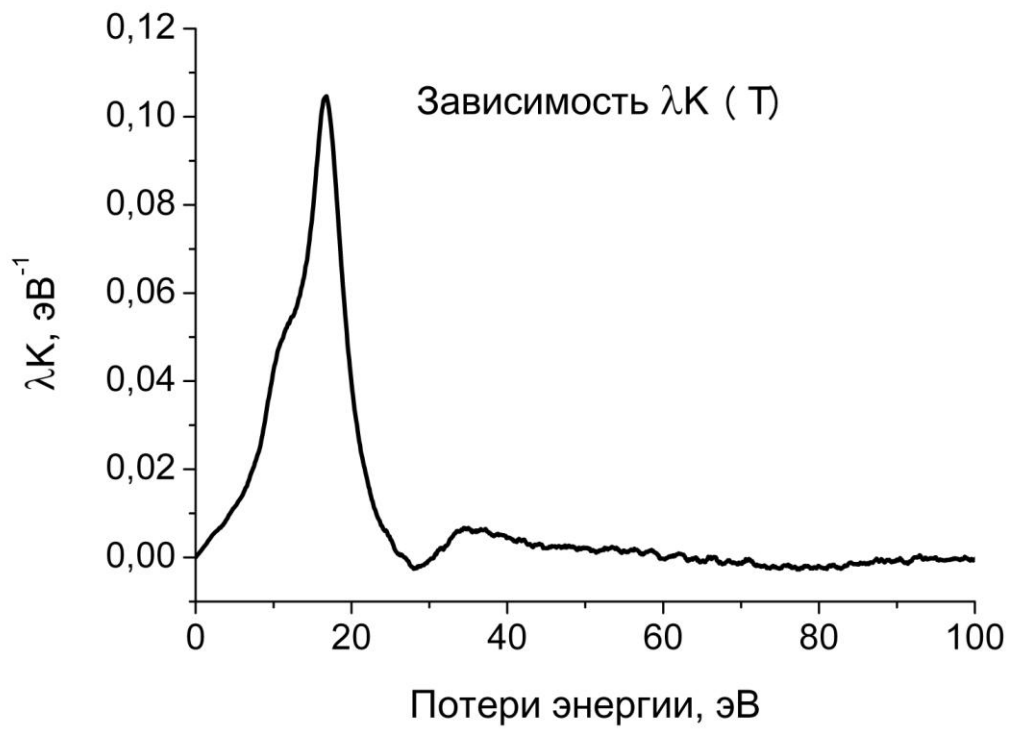
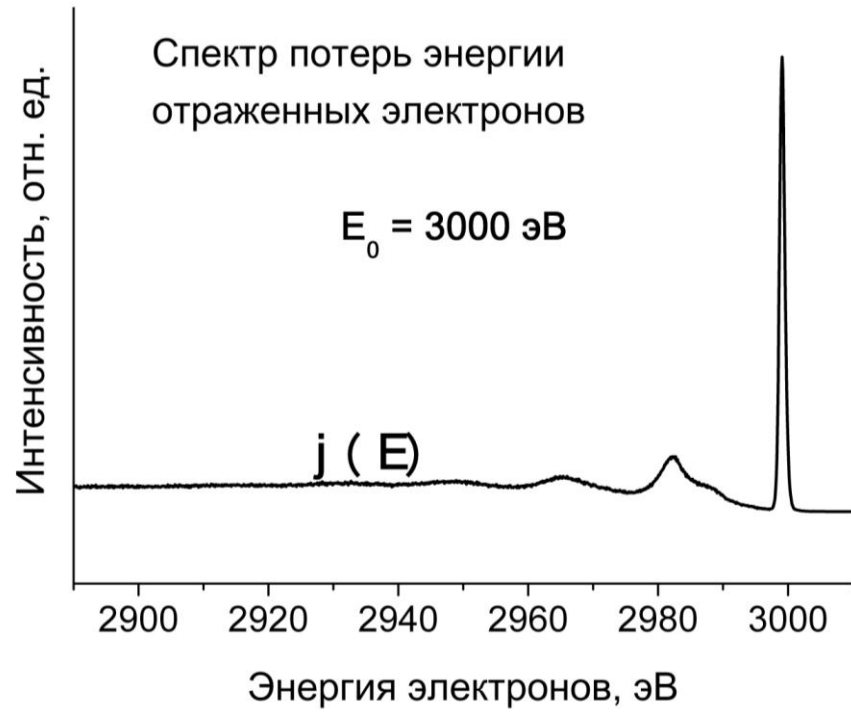


Рисунок 1.5. Интегральный спектр потерь энергии отраженных электронов в кремнии (вверху) и соответствующая ему зависимость $\lambda K(T)$ (внизу)

Максимальное значение сечения неупругого рассеяния электронов, как видно из приведенной зависимости $\lambda K(T)$, имеет место при энергии потерь приблизительно 17 эВ, что соответствует однократным потерям на возбуждение объемного плазмона в кремнии.

Для зависимости $\lambda K(T)$ отсутствует практически фон неупругих электронов, который значителен в спектре ХППЭЭ и нет заметных пиков кратных потерь.

1.4. Универсальные классы сечений неупругого рассеяния электронов

Большое количество экспериментов, проведенных в последние годы многими исследователями с использованием алгоритма вычисления из экспериментальных спектров неупругих электронов $\lambda K(T)$, приведенного выше, позволили Тоугаарду выдвинуть концепцию универсальных классов сечений неупругого рассеяния электронов [38]. Было показано, что для многих материалов с достаточной точностью можно применить для функции $K(E, T)$ универсальные и достаточно простые формулы, описывающие общие для целого класса материалов особенности структуры спектра неупругих электронов. Универсальные функции сечения неупругого рассеяния электронов позволили во многом формализовать процедуру вычитания фона в электронной спектроскопии. Последующие работы Сиха (Seah) с соавторами [55-57] показали возможность единого подхода на основе метода Тоугаарда к процедуре вычитания фона для различных методов электронной спектроскопии: фотоэлектронной спектроскопии, электронной Оже-спектроскопии, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов.

Для большинства металлов, их окислов и сплавов универсальная функция сечения неупругого рассеяния электронов имеет вид

$$\lambda(E)K(E, T) = \frac{BT}{(C + T^2)^2}, \quad (1.43)$$

с подгоночными параметрами $C = 1643 \text{ эВ}^2$ и $B \approx 3000 \text{ эВ}^2$. Эти параметры подбираются из условия наилучшего согласия теоретических расчетов с экспериментом. В таком виде универсальное сечение неупругого рассеяния электронов было применено для исследования большого класса материалов [58-61].

Для твердых тел с достаточно узкой структурой плазмонных пиков для удовлетворительного описания спектра неупругих электронов необходимо использовать три подгоночных параметра

$$\lambda(E)K(E,T) = \frac{BT}{(C - T^2)^2 + DT^2} \quad (1.44)$$

Численные значения параметров в формулах (1.43) и (1.44) для различных классов материалов приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1

Параметры универсальных сечений рассеяния неупругих электронов

Классы материалов	$B, \text{эВ}^2$	$B^{N*}, \text{эВ}^2$	$C, \text{эВ}^2$	$D, \text{эВ}^2$
<i>Универсальное сечение рассеяния [формула (1.43)]</i>				
Металлы и их окислы	2866	3286	1643	-
<i>Универсальное сечение рассеяния с тремя параметрами [формула (1.44)]</i>				
Полимеры	434	396	551	436
Окись кремния	325	299	542	275
Кремний	132	131	325	96
Германий	73	93	260	62
Алюминий	16.5	21.4	230	4.5
* B^N – значение параметра B, при котором сечение рассеяния				

На рисунке 1.6 приведены экспериментальные зависимости $\lambda K(T)$ для алюминия, кремния, германия и диоксида кремния. На этом же рисунке показаны результаты подгонки этой зависимости по формуле (1.44) с параметрами, приведенными в таблице.

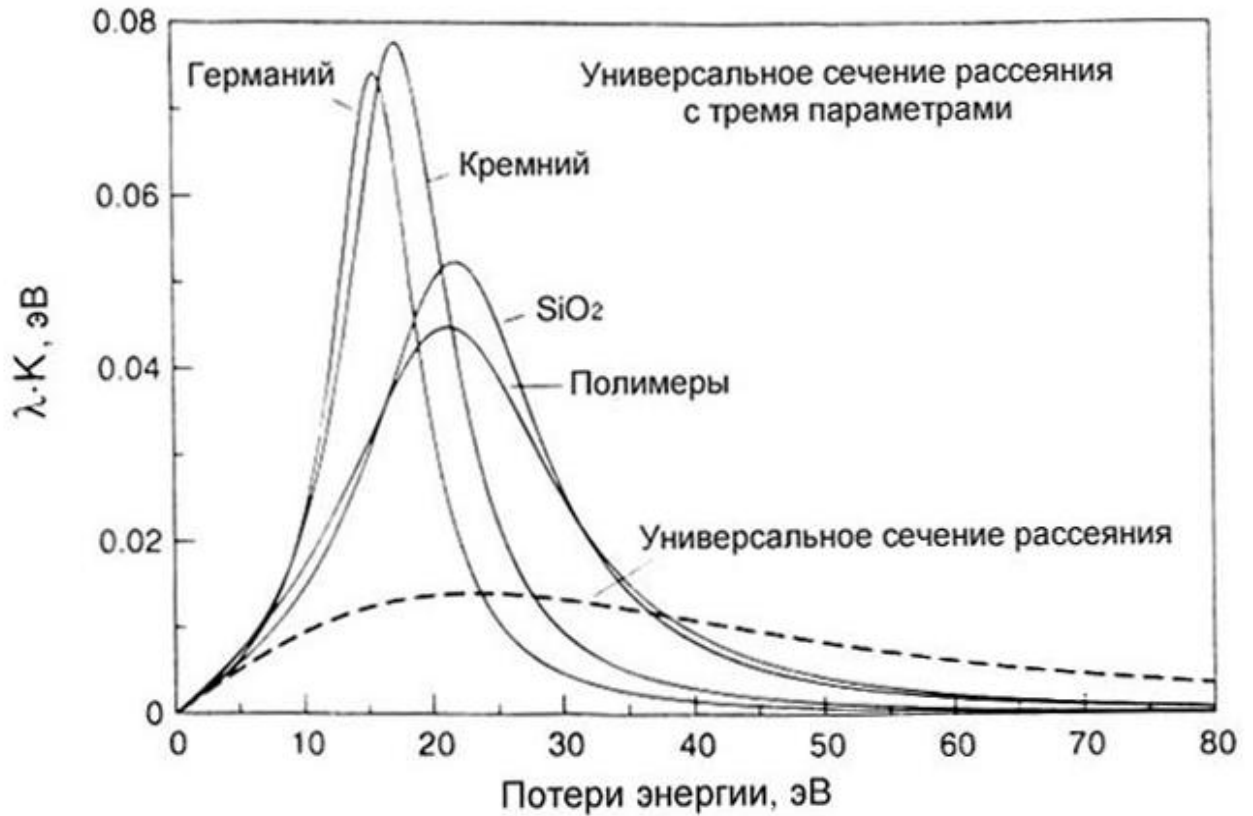


Рис. 1.6. Универсальные сечения неупругого рассеяния электронов для некоторых классов веществ [38].

1.5. Диэлектрическая функция материала и сечение неупругого рассеяния электронов

Соотношение (1.3) определяет частоту свободных колебаний плотности электронного газа в твердом теле. Рассмотрим теперь вынужденные колебания электронного газа в одномерном случае движения электронов вдоль оси x . В результате смещения электронного газа относительно ионного остова в твердом теле возникает объемный дипольный электрический момент. Поляризованность P будет в этом случае определяться смещением x зарядовой плотности:

$$P = -nex, \quad (1.45)$$

здесь n – концентрация электронов, e – элементарный заряд.

Под действием переменного электрического поля $E = E_0 \exp(i\omega t)$ смещение электронной плотности от положения равновесия также будет иметь осциллирующий характер [63]:

$$x = \frac{eE_0}{m_e \omega^2} \exp(i\omega t) = \frac{eE}{m_e \omega^2}, \quad (1.46)$$

здесь E_0 амплитуда переменного электрического поля осциллирующего под влиянием колебаний плотности электрического заряда с частотой ω , m_e - масса электрона, i - мнимая единица. Из (1.45) с учетом (1.46)

$$P = -\frac{ne^2}{m_e \omega^2} E. \quad (1.47)$$

Вектор электрического смещения [64]

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}, \quad (1.48)$$

где $\varepsilon_0 = 0,885 \cdot 10^{-11}$ Ф/м - электрическая постоянная, ε - диэлектрическая проницаемость среды. Из этого равенства получим

$$\varepsilon = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E}. \quad (1.49)$$

Подставляя поляризованность P из (1.49) имеем

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e \omega^2}. \quad (1.50)$$

В последнем выражении явно подчеркнута зависимость диэлектрической функции от частоты.

Поскольку квадрат частоты собственных плазменных колебаний в твердом теле $\omega_p^2 = ne/\varepsilon_0 m_e$, то диэлектрическую функцию можно представить в виде

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (1.51)$$

Для простейшей идеализированной модели свободного электронного газа, не взаимодействующего с кристаллической решеткой твердого тела и,

следовательно, не теряющего энергию, диэлектрическая функция является действительной.

В реальной ситуации электроны при своем движении в кристалле, взаимодействуя с кристаллической решеткой, передают часть своей энергии. Учесть потери энергии можно рассматривая уравнение движения отдельного электрона под действием внешнего переменного электрического поля $E = E_0 \exp(i\omega t)$ в вязкой среде с коэффициентом трения γ . Для одномерного случая при движении электрона вдоль оси x с учетом квазиупругой силы оно будет иметь вид:

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} + m_e \gamma \frac{dx}{dt} = -eE_0 \exp(i\omega t). \quad (1.51)$$

Второе слагаемое в левой части уравнении (1.51) описывает силу трения, пропорциональную скорости движения электрона и приводящую к затуханию колебаний электронной системы. Коэффициент трения γ имеет размерность частоты и связан со временем релаксации электронов τ соотношением $\gamma = 1/\tau$.

Частным решением уравнения (1.51) будет

$$x = \frac{-eE_0 \exp(i\omega t)}{m_e(-\omega^2 + i\omega\gamma)}. \quad (1.52)$$

Поляризованность в этом случае

$$P = -nex = \frac{ne^2 E_0 \exp(i\omega t)}{m_e(-\omega^2 + i\omega\gamma)}, \quad (1.53)$$

а диэлектрическая функция

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e(-\omega^2 + i\omega\gamma)} = 1 + \frac{\omega_p^2}{(-\omega^2 + i\omega\gamma)}. \quad (1.54)$$

Следует отметить, что приближенным решением уравнения (1.51) с правой частью равной нулю, т. е. без учета действия внешней периодической силы при условии $\gamma \ll \omega_p$ будет [64]

$$x \approx x_0 e^{-\frac{\gamma t}{2}} e^{i\omega_p t}, \quad (1.55)$$

которое описывает затухающие собственные колебания электронной системы твердого тела.

Таким образом, затухание, связанное с потерей энергии осциллирующего электронного газа при его взаимодействии с решеткой, приводит к тому, что диэлектрическая функция становится комплексной. Обычно комплексную диэлектрическую функцию представляют в виде

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2, \quad (1.56)$$

где действительная и мнимая части диэлектрической функции будут соответственно равны [36]

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{1}{1 + (\gamma/\omega)^2},$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\gamma}{\omega} \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \frac{1}{1 + (\gamma/\omega)^2}.$$

При отсутствии затухания ($\gamma = 0$) собственная частота свободных колебаний электронного газа определяется из условия $\varepsilon_1 = 0$.

Все рассуждения, приведенные выше, относились к системе свободных электронов в твердом теле, не связанных с атомами кристаллической решетки. Волновые функции свободных электронов не локализованы в пространстве, в то время как волновые функции связанных электронов локализованы на ионах кристаллической решетки. Рассмотрим теперь влияние связанных электронов на диэлектрическую функцию материала. По аналогии с уравнением движения свободных электронов (1.51) запишем уравнение движения для связанных электронов

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} + m_e \omega_n^2 x + m_e \gamma_n \frac{dx}{dt} = -eE_0 \exp(i\omega t), \quad (1.57)$$

здесь ω_n - собственная частота связанных электронов (соответственно $m_e \omega_n^2 x$ - возвращающая сила, действующая на связанные электроны), γ_n - коэффициент

трения, учитывающий диссипативные процессы при вынужденных колебаниях связанных электронов.

Решением уравнения (1.57) будет

$$x = \frac{-eE_0 \exp(i\omega t)}{m_e(\omega_n^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)}, \quad (1.58)$$

а поляризованность связанных электронов

$$P = -n_b e x = \frac{n_b e^2 E_0 \exp(i\omega t)}{m_e(\omega_n^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)}, \quad (1.59)$$

где n_b - концентрация связанных электронов. Тогда диэлектрическая функция связанных электронов

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e (\omega_n^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)}. \quad (1.60)$$

В случае только свободных электронов ($\omega_n = 0$) выражение (1.60) переходит в (1.54). Если, кроме свободных электронов с концентрацией n_f имеются связанные электроны, концентрация которых n_b и собственная частота ω_n , то диэлектрическая функция будет иметь вид [36]

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi_f + \chi_b, \quad (1.61)$$

где вклад свободных электронов описывается функцией

$$\chi_f = \frac{n_f e^2}{\varepsilon_0 m_e (-\omega^2 + i\omega\gamma)}, \quad (1.62)$$

а вклад связанных электронов функцией

$$\chi_b = \frac{n_b e^2}{\varepsilon_0 m_e (\omega_n^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)}. \quad (1.63)$$

Частота объемных плазмонов в этом случае, определенная из условия $\varepsilon_1 = 0$, в отсутствие затухания ($\gamma = 0$) будет отличаться от плазменной частоты ω_p свободного электронного газа:

$$\tilde{\omega}_p^2 = \frac{\omega_p^2}{1 + \chi_b}. \quad (1.64)$$

В зависимости от соотношений между собственными частотами свободных и связанных электронов и частоты внешнего переменного поля частота объемных плазмонов $\tilde{\omega}_p$ может быть больше или меньше плазменной частоты ω_p свободного электронного газа [36].

Собственная частота связанных электронов определяется энергией связи этих электронов в атоме. Поскольку в атоме, как правило, несколько электронов с разной энергией связи E_{bi} , то электронную систему такого атома можно представить в виде набора осцилляторов с собственными частотами $\omega_{ni} = E_{bi}/\hbar$ и коэффициентами затухания γ_{ni} . В этом случае диэлектрическая функция связанных электронов может быть представлена в виде

$$\varepsilon_b(\omega) = 1 + \sum_i \frac{n_b e^2}{\varepsilon_0 m_e (\omega_{ni}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{ni})}. \quad (1.65)$$

Суммирование производится по всем сортам осцилляторов.

1.6. Функция потерь

Для электронной спектроскопии фундаментальное значение имеет решение задачи об отклике электронной системы твердого тела на движущийся в нем или вблизи его поверхности внешний электрон. Основополагающий вклад в решение этой задачи внесли исследования Д. Пайнса (D. Pines) [35], Р. Ритчи (R. Ritchie) [65], Дж. Линдхарда (J. Lindhard) [66] и Х. Райзера (H. Raether [36]. Работами этих авторов была развита теория диэлектрического отклика электронного газа твердого тела на действие внешнего заряда.

Диэлектрическая функция дает нам большую информацию о свойствах электронного газа. Зная зависимость диэлектрической проницаемости от волнового вектора и частоты можно описать многие свойства системы взаимодействующих электронов [35]:

1. Реакцию системы на слабые внешние продольные поля, меняющиеся в пространстве и во времени.
2. Спектр флуктуаций плотности (как одночастичного, так и коллективного типа), измеряемый в опытах по рассеянию быстрых заряженных частиц.
3. Зависящие от времени корреляции между флуктуациями плотности.
4. Энергию основного состояния.

Решение квантовомеханической задачи о потерях энергии и передаче импульса при взаимодействии быстрой заряженной частицы с электронным газом твердого тела [65] приводит к тому, что интенсивность передачи энергии и импульса частицей электронному газу, т.е. вероятность того, что в единицу времени частица передаст электронам энергию $\hbar\omega$ и импульс $\hbar\vec{k}$ определяется функцией

$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (1.66)$$

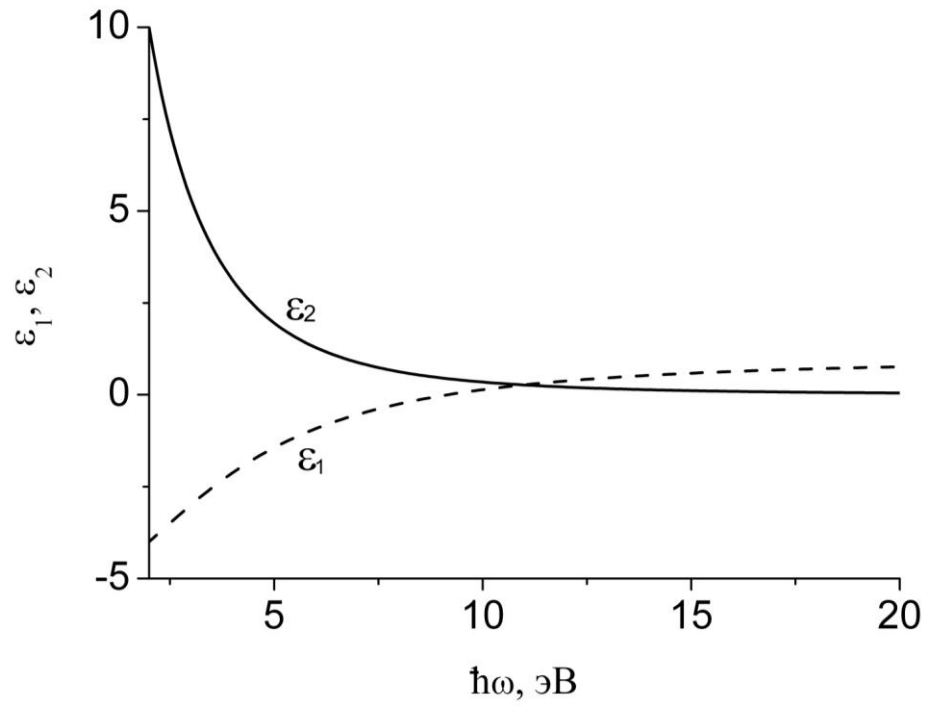
которая называется *функцией потерь* и играет важную роль в теории диэлектрического отклика.

Для свободного электронного газа, согласно выражению в (1.56) для действительной и мнимой частей диэлектрической функции, получим

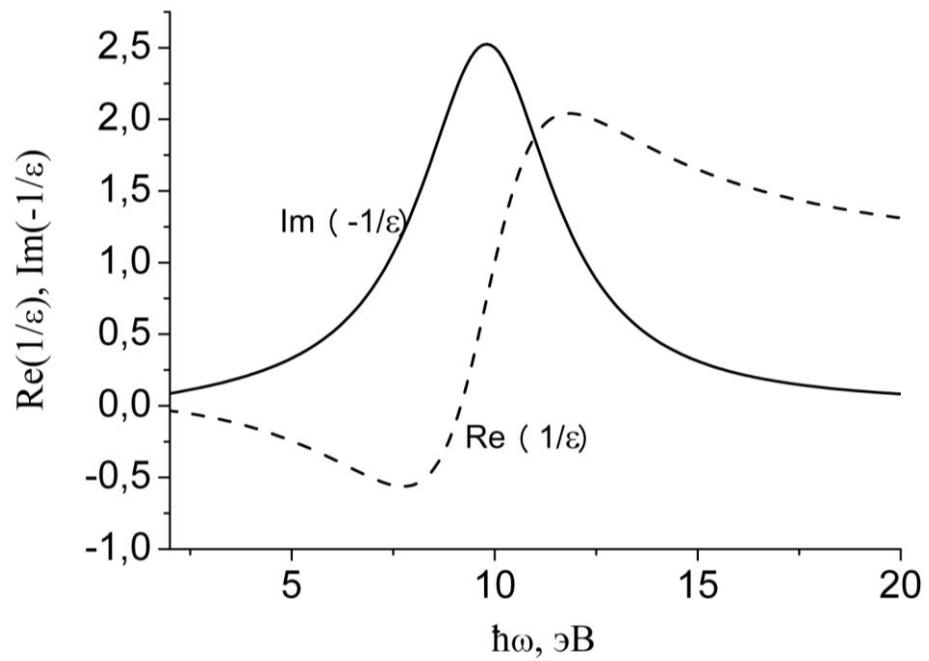
$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) = \frac{\omega_p^2 \omega \gamma}{(\omega^2 - \omega_p^2)^2 + (\omega \gamma)^2}. \quad (1.67)$$

Таким образом, для свободного электронного газа функция потерь имеет вид, характерный для лоренцевого осциллятора, и при небольшом затухании имеет максимум вблизи частоты плазменных колебаний ω_p (рисунок 1.7). Частота, на которой функция потерь имеет максимальное значение, определяется минимумом знаменателя в выражении (1.67). Максимальное значение функции потерь

$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right)_{\max} = \frac{1}{\varepsilon_2(\omega_p)} = \frac{\omega_p}{\gamma}, \quad (1.68)$$



a)



б)

Рисунок 1.7. Диэлектрическая функция а) и функция потерь б) свободного электронного газа для $\hbar\omega_p = 10$ эВ и $\hbar\gamma = 4$ эВ

а его полуширина

$$\Delta E_{1/2} = \hbar\gamma. \quad (1.69)$$

На рисунке 1.8 показано изменение функции потерь в зависимости от коэффициента поглощения γ . С увеличением коэффициента поглощения частота, соответствующая максимуму функции потерь, сдвигается от значения ω_p в сторону меньших значений, а полуширина функции потерь, как и следовало ожидать согласно равенству (1.69), заметно возрастает.

На рисунке 1.9 показаны функции потерь свободного электронного газа для разных значений $\hbar\omega_p$. Параметр затухания для всех кривых $\hbar\gamma = 4$ эВ. Частота собственных колебаний свободного электронного газа определяется концентрацией свободных электронов, с увеличением которых возрастает энергия потерь на возбуждение объемных плазмонов. С увеличением концентрации электронов возрастает также и интенсивность плазменных потерь.

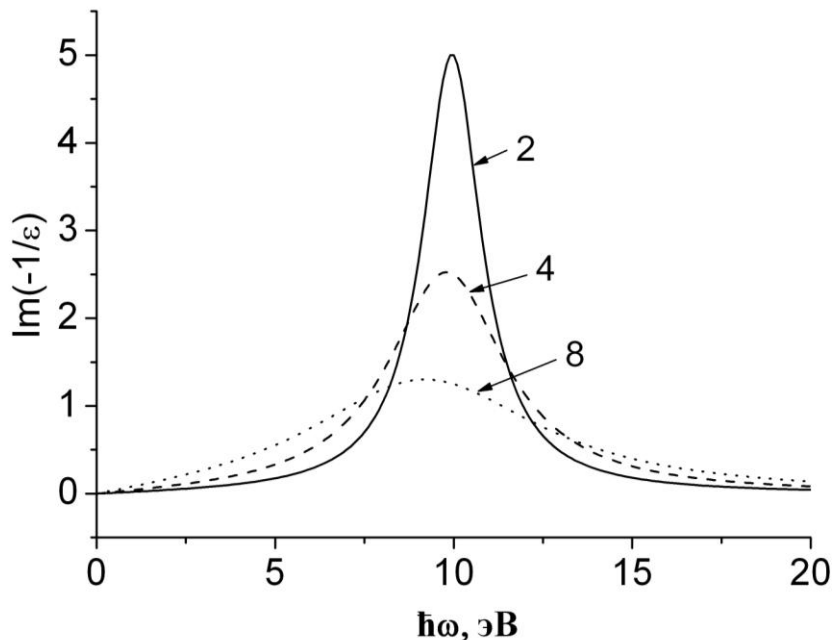


Рисунок 1.8. Зависимость функции потерь от параметра затухания. $\hbar\omega_p = 10$ эВ. Цифры у кривых соответствуют значениям $\hbar\gamma$ в электронвольтах

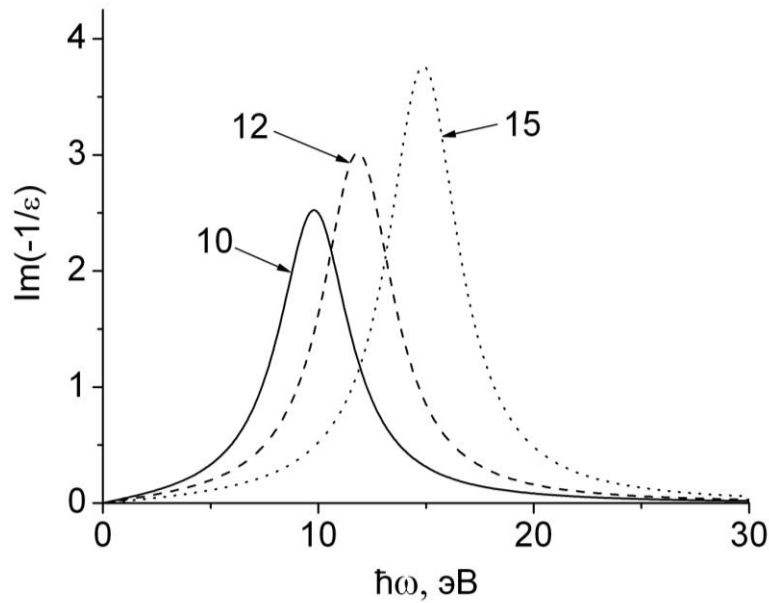


Рисунок 1.9. Зависимость функции потерь от $\hbar\omega_p$. Цифры у кривых соответствуют значениям $\hbar\omega_p$ в электронвольтах

Для связанных электронов действительная и мнимая части диэлектрической функции, а, следовательно, и функция потерь зависят от частоты иначе, чем для свободного электронного газа. Предположим, что связанные электроны в кристалле имеют собственную частоту ω_n , соответствующую энергии межзонного перехода электронов $\hbar\omega_n$. На рисунке 1.10 представлены функции потерь при одних и тех же параметрах для связанных и свободных электронов. Энергия потерь связанных электронов заметно выше, чем энергия межзонного перехода $\hbar\omega_n$ и энергия потерь для свободных электронов. Эти потери связаны с возбуждением в кристалле продольных волн, смещение связанных электронов в которых происходит вдоль направления распространения волны [36].

Таким образом, межзонные переходы также, как и плазменные колебания свободного электронного газа в металлах, могут наблюдаться в характеристических спектрах потерь энергии электронов отраженных или проходящих сквозь кристалл.

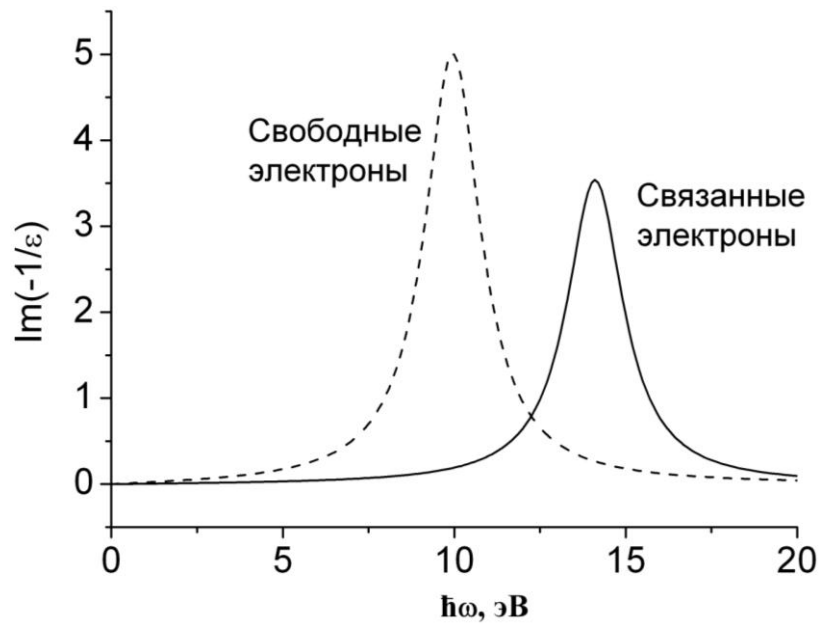


Рисунок 1.10. Зависимости функции потерь свободных и связанных электронов.

$$\hbar\omega_n = 10 \text{ эВ}, \quad \hbar\gamma = 2 \text{ эВ}$$

Кроме объемных возбуждений электронной системы твердого тела, существуют колебания зарядовой плотности, локализованные вблизи границы раздела твердое тело – вакуум или воздух. Эти поверхностные возбуждения принято называть поверхностными плазмонами. Интенсивность поверхностного плазмона максимальна на границе твердого тела и экспоненциально убывает перпендикулярно этой границе вглубь твердого тела. Частота поверхностного плазмона, как следует из решения уравнений Максвелла приблизительно в 1.4 раза меньше частоты объемного плазмона.

Интерес к изучению поверхностных возбуждений в твердых телах связан с необходимостью детального понимания этого явления для точной количественной интерпретации электронных спектров в поверхностно-чувствительных методах электронной спектроскопии, таких как электронная Оже-спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия потерь энергии отраженных электронов, спектроскопия упругого пика и др.

Поверхностные плазмоны были впервые теоретически предсказаны Ритчи (Rithie) [65] и экспериментально обнаружены Паувелом (Powell) и Сваном (Swan) в алюминии [67] и магнии [68]. Возбуждение этих коллективных поверхностных волн вызывает диссипацию энергии падающего электрона, в то время как он пересекает поверхность.

Диэлектрическая функция потерь для поверхностных возбуждений имеет вид [40]

$$\operatorname{Im} \left\{ \frac{-1}{\varepsilon(\omega)+1} \right\} = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega)+1]^2 + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (1.70)$$

В настоящее время поверхностные эффекты оценивают через вероятность поверхностных возбуждений или параметр поверхностных возбуждений [69,70].

Параметр поверхностных возбуждений, по определению, равен среднему числу поверхностных возбуждений производимых электроном, когда он пересекает поверхность твердого тела один раз. К настоящему времени опубликованы разнообразные теоретические и экспериментальные исследования явления поверхностных возбуждений с различными уровнями сложности оценки и количественного анализа поверхностных эффектов через определение параметра поверхностных возбуждений. В большинстве работ описание поверхностных возбуждений основывается на теории диэлектрического отклика.

В работе [71] для свободного электронного газа, диэлектрическая функция которого без учета потерь описывается соотношением (1.51), получено следующее выражение для параметра поверхностных возбуждений:

$$P_S(\alpha, E) = \frac{1}{\cos \alpha} \frac{2,896}{\sqrt{E}} \quad (1.71)$$

здесь α - угол эмиссии электрона с поверхности твердого тела.

В этой же работе был вычислен параметр поверхностных возбуждений для некоторых металлов и полупроводников. В общем случае энергетическую и угловую зависимость этого параметра удалось представить в виде

$$P_S(\alpha, E) = \frac{1}{\cos \alpha} \frac{a}{\sqrt{E}}, \quad (1.72)$$

где a - подгоночный параметр, зависящий от материала.

1.7. Теория диэлектрического отклика в неупругом рассеянии электронов

Одной из первых методик определения сечения неупругого рассеяния, из диэлектрической функции материала, является методика Ритчи (Ritchie) [65]. Ритчи рассмотрел взаимодействие быстрых электронов с электронами металла. Так как межэлектронные взаимодействия происходят на больших расстояниях, то металл рассматривался как бесконечное однородное твердое тело, характеризующееся диэлектрической функцией $\varepsilon(k, \omega)$. Рассмотрены потери энергии, много меньшие по сравнению с энергией первичных электронов. Кроме того, в связи с тем, что, среда бесконечная, нет необходимости учитывать граничные условия. В результате получена следующая формула для дифференциального сечения неупругого рассеяния электронов в бесконечном твердом теле:

$$K(E, \hbar\omega) = \frac{1}{\pi a_0 E} \int_{k^-}^{k^+} \frac{dk}{k} \operatorname{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(k, \omega)} \right), \quad (1.73)$$

здесь $k^\pm = \pm \sqrt{2m/\hbar^2} (\sqrt{E} \pm \sqrt{E - \hbar\omega})$ – максимальное и минимальное значения переданного импульса, определяемые законами сохранения энергии и импульса, $\hbar\omega$ - величина потери энергии электроном с энергией E , a_0 - радиус Бора. Интегрирование в выражении (1.73) эквивалентно интегрированию по всем возможным значениям углов неупругого рассеяния электронов. Зависимость $K(E, \hbar\omega)$ от потерь энергии $\hbar\omega$ при постоянной энергии E имеет структуру, связанную с возбуждением плазмонов на частоте плазменных колебаний ω_p .

Интегрированием соотношения (1.73) по энергетическим потерям получают обратную длину свободного пробега для неупругого взаимодействия электрона с веществом:

$$\frac{1}{\lambda(E)} = \int_0^{\infty} K(E, \hbar\omega) d(\hbar\omega) \quad (1.74)$$

Уравнение (1.73) позволяет определить дифференциальное сечение неупругого рассеяния электрона, движущегося с импульсом k в бесконечном твердом теле с диэлектрической функцией $\varepsilon(k, \omega)$.

Модель Ритчи является наиболее простой методикой расчета сечения неупругого рассеяния электронов. Ее недостатком является то, что она не учитывает потери на прохождение электронов через границу твердое тело/вакуум, которые будут присутствовать в реальных экспериментах.

Следуя работе [1] рассмотрим задачу об электроне, движущемся в геометрии экспериментов по спектроскопии потерь энергии отраженных электронов. Предположим, что быстрый электрон прилетает из вакуума ($x = -\infty$) со скоростью \mathbf{v} и энергией E_0 в полубесконечную среду и пересекает поверхность в точке $x = 0$. Электрон зеркально отражается на глубине $x = a$ среды и затем покидает твердое тело в отрицательном направлении оси x (рисунок 1.11).

Обозначим эффективное дифференциальное сечение неупругого рассеяния электрона с энергией E_0 и прошедшего в твердом теле путь x_0 . $K_{eff}(E_0, \hbar\omega, x_0)$.

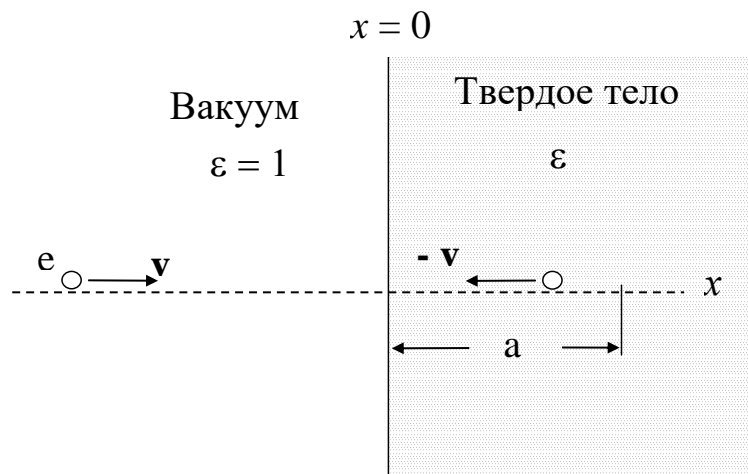


Рисунок 1.11. Геометрия движения электрона в теоретической модели Юберо-Тоугаарда

Учитывая, что по своему физическому смыслу $K_{eff}(E_0, \hbar\omega, x_0)$ определяет вероятность того, что электрон потеряет энергию $\hbar\omega$ на единицу потери энергии на всем пути x_0 , полная энергия, потерянная электроном на этом пути будет равна

$$S(E_0, x_0) = \int_0^{\infty} \hbar\omega K_{eff}(E_0, \hbar\omega, x_0) d(\hbar\omega). \quad (1.75)$$

С другой стороны, мы можем вычислить эту энергию из соотношения

$$S(E_0, x_0) = \frac{1}{x_0} \int_0^{\infty} \mathbf{v} \cdot \mathbf{F} dt, \quad (1.76)$$

где \mathbf{v} - вектор скорости электрона, а вектор силы, действующий на электрон

$$\mathbf{F} = -\int \rho_{ext}(\mathbf{r}, t) \nabla \Phi_{ind}(\mathbf{r}, t) \cdot d\mathbf{r} \quad (1.77)$$

определяется градиентом наведенного потенциала

$$\Phi_{ind}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int d\mathbf{k} \Phi_{ind}(\mathbf{k}, \omega) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \omega t)}, \quad (1.78)$$

где $\rho_{ext}(\mathbf{r}, t)$ - распределение заряда электрона.

Потенциал Φ_{ind} может быть найден в результате решения уравнения Пуассона

$$\varepsilon(\omega) \nabla^2 \Phi_{ind} = -4\pi \rho_{ext}, \quad (1.79)$$

Таким образом, из соотношений (1.75) – (1.79), зная диэлектрическую функцию материала, можно получить аналитическое выражение для дифференциального сечения неупругого рассеяния электрона для конкретной траектории одиночного электрона. Для сравнения с экспериментальными результатами необходимо проинтегрировать эффективное дифференциальное сечения рассеяния электрона по всем возможным траекториям. Если предположить, что неупругие рассеяния независимы, то вероятность рассеяния на пути, пройденном электроном, дается распределением Пуассона и тогда вероятность того, что один электрон имеет только одно неупругое рассеяние, равна $(x/\lambda) \cdot e^{-x/\lambda}$.

Теперь из эффективного сечения неупругого рассеяния для каждого пути, мы можем вычислить сечение однократного рассеяния $K_{sc}(E_0, \hbar\omega)$, усредненное по всем траекториям электронов,

$$K_{sc}(E_0, \hbar\omega) = \frac{1}{\lambda^2} \int_0^{\infty} x e^{-x/\lambda} K_{eff}(E_0, \hbar\omega, x) dx. \quad (1.80)$$

Авторы работы [1] для функции $K_{eff}(E_0, \hbar\omega, x_0)$ для геометрии движения электрона, изображенной на рисунке (1.11) получили следующее выражение

$$\begin{aligned} K_{eff}(E_0, \hbar\omega, x_0) = & \frac{-2e^2}{\hbar^2 v^2 \pi} \operatorname{Re} \left\{ i \int dk_{\perp} \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \frac{k_{\perp}}{k_{\perp}^2 + y^2} \right\} \\ & + \frac{-2e^2}{\hbar^2 v \omega \pi} \frac{1}{2a} \operatorname{Re} \left\{ i \int dk_{\perp} \frac{k_{\perp}^2}{(k_{\perp}^2 + y^2)^2} \times \left[8y k_{\perp} \cos(ya) e^{-k_{\perp} a} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon(1 + \varepsilon)} + (k_{\perp}^2 - y^2) \right. \right. \\ & \left. \left. \times \sin(2ya) \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) - 2y k_{\perp} e^{-2k_{\perp} a} \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon(1 + \varepsilon)} - 2y k_{\perp} \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \left(1 + 2 \cos^2(ya) \frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (1.81)$$

здесь $x_0 = 2a$, $y = \omega/v$.

Чтобы вычислить численно эффективное сечение неупругого рассеяния необходимо использовать соотношения

$$k^2 = k_{\perp}^2 + \frac{\omega^2}{v^2} \quad \text{и} \quad k dk = k_{\perp} dk_{\perp}. \quad (1.82)$$

Тогда можно вычислить интегралы по k в выражении (1.81) между допустимым максимумом k_+ и минимумом k_- передачи импульса:

$$k_{\pm} = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \left[\sqrt{E_0} \pm \sqrt{E_0 - \hbar\omega} \right]. \quad (1.83)$$

Сечение однократного рассеяния $K_{sc}(E_0, \hbar\omega)$, усредненное по всем траекториям электронов вычисляется из соотношения (1.80).

В общем случае комплексную диэлектрическую функцию среды, в котором движется электрон с потерей энергии, обычно, согласно модели Друде-Линдхарда, представляют в виде суммы осцилляторов, каждый из которых имеет свою собственную частоту, силу и коэффициент затухания:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{f_0 \omega_p^2}{\omega^2 - i\gamma_0 \omega} - \sum_{j=1}^n \frac{f_j \omega_p^2}{\omega^2 - \omega_j - i\gamma_j \omega}, \quad (1.84)$$

здесь ω_p - энергия плазмона, γ_0 - величина, обратная времени релаксации электронов в валентной зоне и f_0 сила осциллятора, которая описывает вклад свободных электронов в $\varepsilon(\omega)$. Последняя сумма представляет вклад межзонных переходов с энергией ω_j , силой осциллятора f_j и временем жизни $1/\gamma_j$.

Выражение (1.84) соответствует представлению диэлектрической функции без зависимости от волнового числа k . В соответствии с работой [72], зависимость ε от k вводится в следующей аппроксимации:

$$\varepsilon(k, \omega) = 1 - \frac{f_0 \omega_p^2}{\omega^2 - \omega_k^2 - i\gamma_0 \omega} - \sum_{j=1}^n \frac{f_j \omega_p^2}{\omega^2 - \omega_k^2 - \omega_j^2 - i\gamma_j \omega}, \quad (1.85)$$

здесь $\hbar\omega_k = \hbar^2 k^2 / 2m$ (m - масса электрона).

Число осцилляторов, частота, сила и коэффициент затухания каждого из них обычно определяют из оптических данных или экспериментов по неупругому рассеянию электронов.

На рисунке 1.12 представлены зависимости $K_{eff}(E_0, \hbar\omega, x_0)$ для Al, вычисленные согласно выражению (1.81) для разных пробегов электронов в твердом теле x_0 . Расчеты проведены для газа свободных электронов в Al, поэтому в выражении (1.85) учитывалось только второе слагаемое с $f_0 = 225 \text{ эВ}^2$ и $\gamma_0 = 2 \text{ эВ}$. Расчет проведен для энергии первичных электронов $E_0 = 1000 \text{ эВ}$. Средняя длина свободного пробега электронов для этой энергии равна $23,7 \text{ \AA}$ ($2,37 \text{ нм}$) [46]. Напомним, что $x_0 = 2a$, где a - расстояние от поверхности до точки, в которой произошел акт рассеяния электрона. Для процессов, происходящих вблизи поверхности $x_0 = 8 \text{ \AA}$, преобладающими являются поверхностные возбуждения, максимум сечения неупругого рассеяния которых соответствует потерям энергии приблизительно $10,6 \text{ эВ}$. Максимальная вероятность возбуждения объемного плазмона при энергии потерь

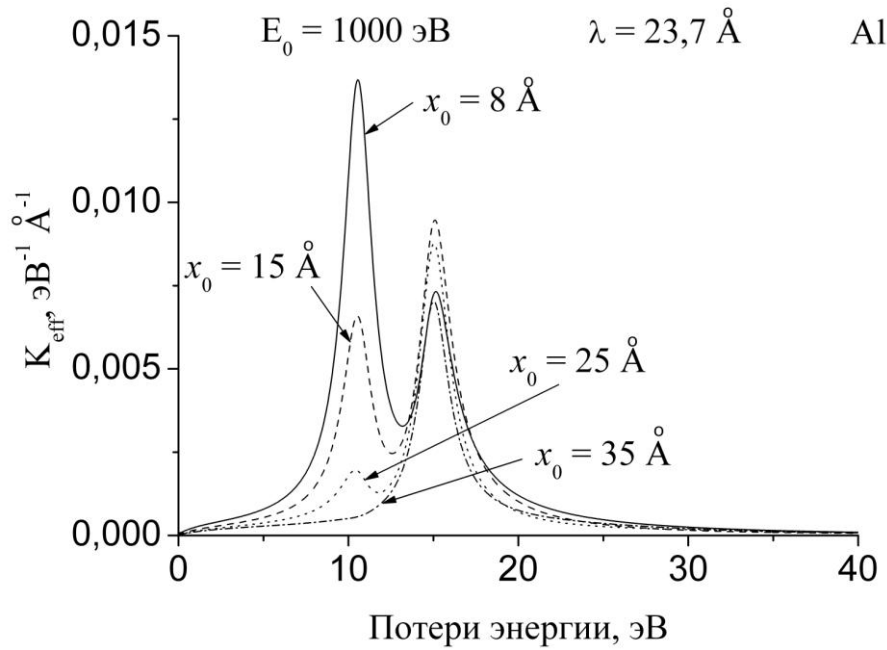


Рисунок 1.12. Зависимости эффективного сечения неупругого рассеяния электронов в Al для разных длин пробега электрона x_0 .

приблизительно 15,0 эВ для этого значения расстояния от поверхности значительно меньше, чем поверхностного. С увеличением расстояния от поверхности интенсивность поверхностного плазмона быстро уменьшается и для x_0 превышающего среднюю длину свободного неупругого пробега электрона для Al при этой энергии вклад в сечение неупругого рассеяния определяется объемными возбуждениями.

Суммарные сечения неупругого рассеяния электронов в алюминии, рассчитанные в соответствии с выражением (1.87), учитывающим вклад от всех электронов, рассеянных на разных расстояниях от поверхности, для трех энергий электронов приведены на рисунке 1.13. Последовательное уменьшение вклада поверхностных возбуждений в сечение неупругого рассеяния электронов определяется множителем $(x/\lambda)e^{-x/\lambda}$ в уравнении (1.87), поскольку с увеличением энергии возрастает средняя длина неупругого пробега электронов λ . Для значений E_0 300, 1000 и 3000 эВ величины λ равны соответственно 1.27, 2.37 и 8.76 нм [46].

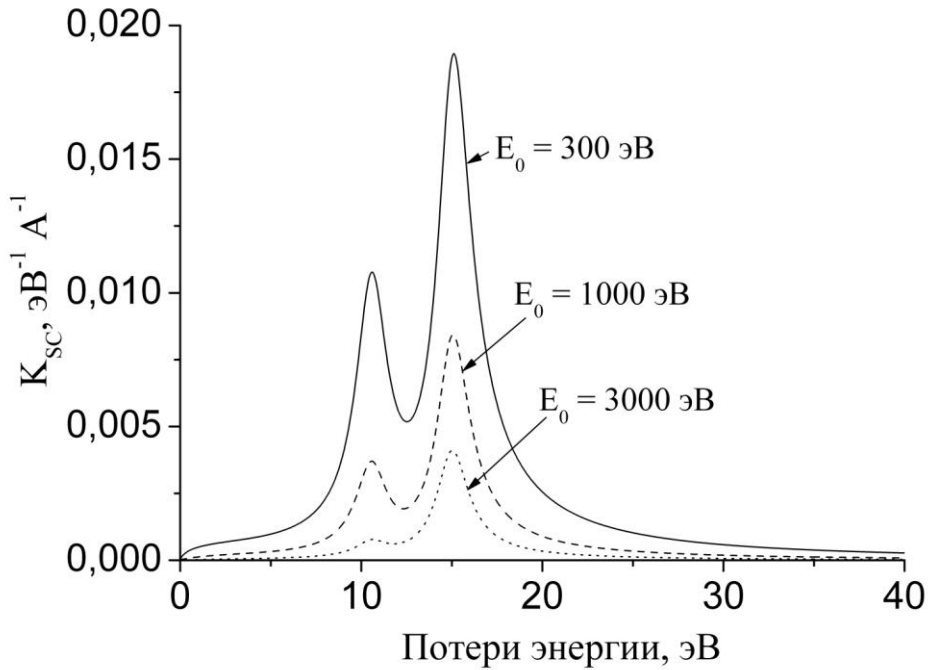


Рисунок 1.13. Зависимости суммарного сечения неупругого рассеяния электронов в Al для разных энергий электронов

Рассмотренные выше модель и методика расчетов, предложенные Юберо и Тоугаардом, не позволяют разделить вклады от поверхностных и объемных возбуждений, не учитывают также направления движения входящих и выходящих электронов и возбуждений кратных плазмонов.

Этих недостатков лишена методика расчета, предложенная авторами работ [16,17]. Она включает также использование теории диэлектрического отклика на неупругое взаимодействие электронов и уравнение Больцмана для транспорта электронов в твердом теле. Предполагается, что электрон входит в твердое тело под произвольным углом α относительно нормали к поверхности и рассеивается в объеме твердого тела на произвольный угол θ . Вероятность объемных возбуждений вызванных движущимся электроном, также как и в предыдущих работах определяется функцией потерь

$$\mu_v(E \rightarrow E - \omega) = \frac{2}{\pi v^2} \int_{k_-}^{k_+} \frac{1}{k} \operatorname{Im} \left[\frac{-1}{\varepsilon(k, \omega)} \right] dk. \quad (1.86)$$

Это равенство полностью соответствует равенству (1.73), только приведено в атомных или естественных единицах измерения физических величин, основанные на физических константах. Основными единицами в этой системе являются: заряд и масса электрона, радиус первой боровской орбиты атома водорода и постоянная Планка. В этой системе единиц кинетическая энергия электрона $E = v^2/2$ ($m = 1$), энергия потерь ω , радиус Бора $a_0 = 1$, пределы интегрирования по импульсу k $k_{\pm} = \sqrt{2E} \pm \sqrt{2(E - \omega)}$. Следовательно, функция $\mu_v(E \rightarrow E - \omega)$ полностью идентична по значению и физическому смыслу функции $K(E, \hbar\omega)$ в (1.73). Новые обозначения введены, чтобы подчеркнуть различие в выборе единиц измерения. Переменные в функции $\mu_v(E \rightarrow E - \omega)$ разделены стрелкой, а не запятой, чтобы более наглядно представить изменение переменных: энергия электрона E после потери энергии ω , становится равной $E - \omega$.

Из теории диэлектрического отклика вычислена также дифференциальная вероятность поверхностных возбуждений, отнесенная к единице потери энергии и единице передачи импульса электроном. В случае, когда толщина образца значительно больше глубины затухания поверхностных возбуждений, в работе [16] получено следующее выражение для дифференциальной вероятности потерять энергию ω и передать импульс \mathbf{k} электроном с первоначальной энергией E на поверхностные возбуждения:

$$P_s(E \rightarrow E - \omega, \mathbf{v} \rightarrow \mathbf{v} - \mathbf{k}) = \frac{2|k_s|}{\pi^2 v (\cos \alpha) k^4} \operatorname{Im} \left[\frac{(\varepsilon - 1)^2}{\varepsilon(\varepsilon + 1)} \right] \delta \left[\omega - \mathbf{v}\mathbf{k} + \frac{k^2}{2} \right]. \quad (1.87)$$

Дельта функция в этом выражении является следствием законов сохранения энергии и импульса, k_s - компонента импульса параллельная поверхности образца.

Предполагая, что угол рассеяния θ лежит в плоскости падения электрона, мы можем разложить импульс \mathbf{k} на компоненты перпендикулярную (k_{\perp}) и параллельную (k_{\parallel}):

$$k_s = k_{\perp} \cos \alpha \pm k_{\parallel} \sin \alpha, \quad (1.88)$$

где положительный знак соответствует одинаковым знакам углов θ и α , а отрицательный – противоположным (рисунок 1.14). На этом рисунке \mathbf{k}_0 – вектор импульса электрона до рассеяния, \mathbf{k}_1 – после рассеяния и \mathbf{k} – переданный импульс. k_{\perp} и k_{\parallel} – перпендикулярная и параллельная компоненты вектора \mathbf{k} на направление вектора \mathbf{k}_0 .

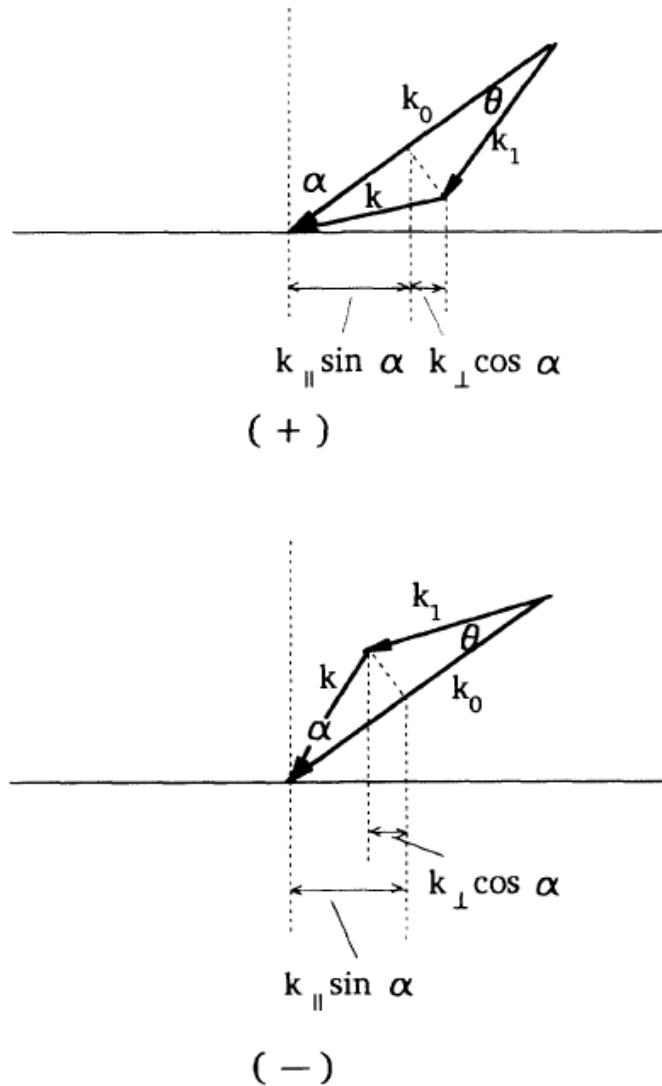


Рисунок 1.14. Схема конфигураций рассеяния электрона [1.47]

Интегрируя уравнение (1.87) по импульсу, получим вероятность поверхностных возбуждений на единицу потери энергии в виде двух слагаемых [16].

$$P_s(E \rightarrow E - \omega) = P_{s+}(E \rightarrow E - \omega) + P_{s-}(E \rightarrow E - \omega), \quad (1.89)$$

где

$$P_{s\pm}(E \rightarrow E - \omega) = \frac{2}{\pi v^2 (\cos \alpha)} \int_{k_-}^{k_+} \frac{|k'_s|}{k^3} \operatorname{Im} \left[\frac{(\varepsilon - 1)^2}{\varepsilon(\varepsilon + 1)} \right] dk \quad (1.90)$$

и

$$k'_s = \left[k^2 - \left[\frac{\omega}{v} + \frac{k^2}{2v} \right]^2 \right]^{1/2} \cos \alpha \pm \left[\frac{\omega}{v} + \frac{k^2}{2v} \right] \sin \alpha. \quad (1.91)$$

Анализируя зигзагообразную траекторию электронов, являющуюся следствием многократных процессов упругих и неупругих столкновений электронов в твердом теле, авторы работы [17], используя транспортное уравнение Больцмана и полученные выше вероятности для объемных и поверхностных возбуждений, получили следующее выражение для результирующего потока электронов вышедших из образца с энергией E и направляющим косинусом выходного угла η ($\eta = \cos \theta$)

$$\begin{aligned} f(E, \eta) = & \delta(E - E_0) + P_s(E_0 \rightarrow E) + \frac{\lambda L}{\lambda + L} \mu_v(E' \rightarrow E) + \\ & + \frac{\lambda L}{\lambda + L} \int \left[P_s(E_0 \rightarrow E') \mu_v(E' \rightarrow E) + \mu_v(E_0 \rightarrow E') P_s(E' \rightarrow E) \right] dE' + \\ & + \left[\frac{\lambda L}{\lambda + L} \right]^2 \int \mu_v(E_0 \rightarrow E') \mu_v(E' \rightarrow E) dE' + \int P_s(E_0 \rightarrow E') P_s(E' \rightarrow E) dE' \dots \end{aligned} \quad (1.92)$$

Здесь λ - средняя длина неупругого пробега электронов, $L \approx 2\lambda_1$ - декремент затухания, λ_1 - средняя длина свободного пробега для упруго отраженных электронов.

Первое слагаемое в правой части равенства (1.92) описывает поток электронов вышедших из образца без потерь энергии, т.е. упруго отраженные электроны, второе и третье слагаемые связаны с однократными потерями на возбуждение поверхностного и объемного плазмонов соответственно. Следующие слагаемые описывают поток электронов, испытавших кратные потери на возбуждение объемного и поверхностного плазмона (четвертое слагаемое), двух объемных (пятое) и двух поверхностных (шестое). Таким образом,

соотношение (1.92) позволяет моделировать спектр потерь энергии электронов для разных углов входа и выхода электронов и разной энергии первичных электронов, если известна диэлектрическая функция материала.

Выводы к главе 1

Рассмотрены физические основы современных методов исследования поверхности. Ограниченность традиционных методов количественного анализа в РФЭС, ЭОС связано с влиянием фона неупругих электронов, потерь энергии на многократные возбуждения объемных и поверхностных плазмонов. Анализ распределения элементов в приповерхностном слое твердого тела затруднен тем, что энергии РФЭС- и ЭОС-пигов и, следовательно, глубина анализа, строго фиксированы. Этого недостатка лишен метод СХПЭЭ, в котором изменением энергии первичных электронов можно варьировать глубину анализа. Но использование этого метода для количественного анализа ограничено тем, что пики характеристических потерь энергии электронов, основной вклад в которых связан с возбуждением объемных и поверхностных плазмонов, а также межзонных переходов, как правило, не разрешены по энергии потерь, ввиду их относительно большой ширины и сравнительно небольшого отличия по энергетическим потерям для разных материалов.

Поэтому в анализе литературных данных большое внимание уделено, опубликованным в последние три десятилетия работам, в основном зарубежных исследователей, обосновывающих возможность получения из экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов дифференциального сечения неупругого рассеяния электронов, характеризующего вероятность потерь энергии электроном при его взаимодействии с твердым телом. В частности, алгоритм Юберо-Тоугаарда позволяет из экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов вычислить произведение средней длины неупругого пробега электрона λ и дифференциального сечения неупругого рассеяния $K(T)$, характеризующего в абсолютных единицах вероятность потерять электроном

определенную энергию T при однократном акте рассеяния. Зависимость $\lambda \cdot K(T)$ можно рассматривать как спектр сечения неупругого рассеяния электронов, поскольку λ для малого интервала изменений значений T можно считать величиной постоянной.

Спектры сечения неупругого рассеяния электронов имеют преимущества для количественного анализа в сравнении со спектрами характеристических потерь энергии, поскольку в них вычтен фон неупругих электронов и пики кратных потерь. Возможность моделирования спектров сечения неупругого рассеяния электронов из диэлектрической функции материала также открывает новые перспективы в количественном анализе элементного состава и распределения элементов по глубине в многокомпонентных композитных и слоистых структурах методом подгонки расчетных спектров к экспериментальным.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В данной главе представлены краткие сведения о спектрометрах, технологических установках и экспериментальных методиках, используемых при выполнении работы.

Основные эксперименты по электронной спектроскопии были проведены на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре «SPECS» Центра коллективного пользования Красноярского научного центра СО РАН. Получение и исследование композитных систем Fe-Si и Mn-Si выполнены с использованием сверхвысоковакуумного спектрометра фирмы RIBER LAS-2000 Центра коллективного пользования «Наноструктуры» («Технологии наноструктурирования полупроводниковых, металлических, углеродных, биоорганических материалов и аналитические методы их исследования на наноуровне») при Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского Отделения Российской Академии Наук .

Ряд экспериментов с многослойными структурами Fe/Si были проведены с помощью электронного спектрометра 09ИОС-03, встроенного в сверхвысоковакуумный многомодульный технологический комплекс «АНГАРА» Института физики им. Л.В. Кириенского СО РАН. Комплекс разработан и изготовлен в Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН.

Эксперименты по изучению поверхностных возбуждений и контролю термической очистки кремниевых подложек проведены на базе комплекса аппаратуры по исследованию вторично-эмиссионных свойств поверхности

твердых тел кафедры технической физики Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М. Ф. Решетнева.

Наногетероструктуры твердых растворов Si-Ge и с квантовыми точками Ge в кремнии получены с использованием комплекса сверхвысоковакуумных технологических установок молекулярно-лучевой эпитаксии «КАТУНЬ» Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН.

Массивные образцы и пленки железа, марганца, силицидов железа получены методом термического испарения в высоком вакууме на технологических установках лаборатории Физики магнитных пленок Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

В данной главе обсуждается также применение пакета компьютерных программ, реализующий метод вычисления произведения средней длины свободного пробега и сечения рассеяния неупругих электронов по приведенному выше алгоритму QUASESTM_XS_REELS (Quantitative Analysis of Surfaces by Electron Spectroscopy cross sections determined by REELS)

2.1. Сверхвысоковакуумные электронные спектрометры

Сверхвысоковакуумный фотоэлектронный спектрометр фирмы SPECS (Берлин, Германия) (рисунок 2.1) включает аналитическую СВВ камеру, полусферический энергоанализатор, рентгеновскую трубку с двойным анодом, монохроматор рентгеновского излучения, растровые ионную и электронную пушки, низковольтную компенсирующую электронную пушку, УФ-источник, детектор вторичных электронов, системы введения и манипуляции образцом, систему откачки, компьютерную систему управления и анализа данных.

Упрощенная блок-схема спектрометра представлена на рисунке 2.2. Вакуумная система аналитической камеры состоит из форвакуумного роторного насоса, основного сверхвысоковакуумного магниторазрядного насоса и вспомогательного титанового сублимационного насоса. Форвакуумный и турбомолекулярный насосы применяются для откачки шлюзовой камеры.



Рисунок 2.1. Фотоэлектронный спектрометр SPECS

Титановый сублимационный насос включают периодически в дополнение основному магниторазрядному насосу. Система откачки обеспечивает рабочий вакуум не хуже $5 \cdot 10^{-10}$ мбар. Вакуумная система обеспечивает контроль работы и электрического питания насосов и регистрацию давления в аналитической рабочей камере.

Загрузка образца в аналитическую камеру осуществляется через шлюзовую камеру с дифференциальной откачкой до давления не хуже, чем $5 \cdot 10^{-8}$ мбар. Четырехпозиционный манипулятор держателя образца в аналитической камере обеспечивает возможность в процессе эксперимента линейные перемещения образца в x -, y - и z -направлениях и вращение на 360° . Конструкцией манипулятора предусмотрена возможность нагрева образца до температуры 800°C и его охлаждения жидким азотом.

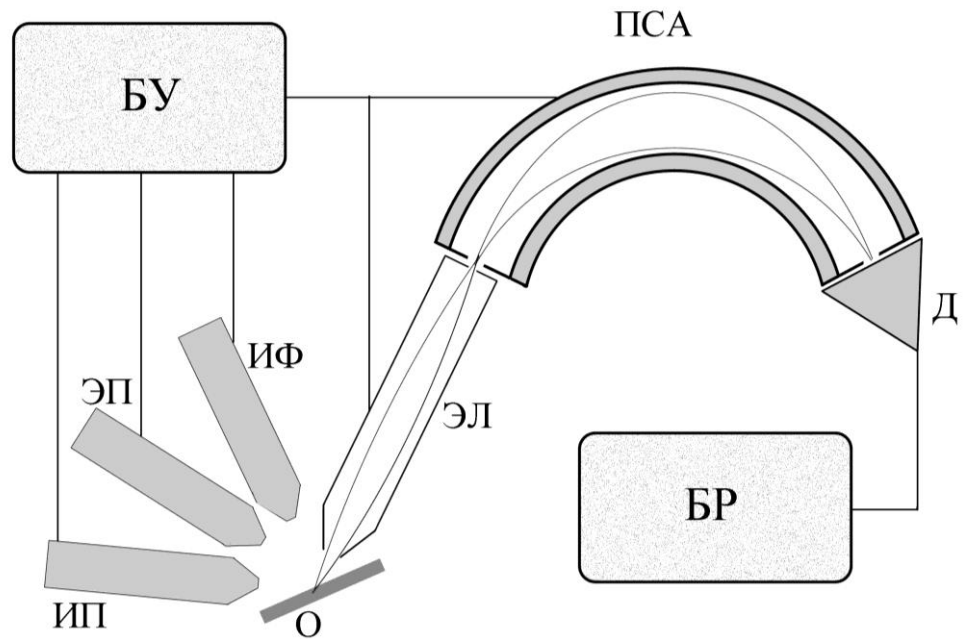


Рисунок 2.2. Блок-схема спектрометра

БУ – электронный блок управления; БР – блок регистрации; ПСА – сферический анализатор энергии электронов; ЭЛ – электронная линза; Д – детектор электронов; ИФ – источник фотонов; ЭП – электронная пушка; ИП – ионная пушка; О – образец

Анализ энергетического распределения эмитированных с поверхности образца электронов в методах РФЭС, УФЭС, ОЭС и СХПЭЭ осуществляется многоканальным полусферическим энергоанализатором PNOIBOS 150 MCD9. Анализатор обеспечивает высокое разрешение (ширина на полувысоте пика Ag 3d_{5/2} составляет 0,82 эВ). Энергоанализатор снабжен тормозящими сетками и может работать в двух режимах: режиме постоянной энергии пропускания (постоянного задерживающего потенциала на тормозящих электроны сетках) или в режиме постоянного пропускания анализатора, при котором энергия пропускания и ширина энергетического окна остаются постоянными во всем диапазоне сканирования по энергии.

Источником рентгеновского излучения для записи спектров РФЭС служит рентгеновская трубка XR50 с двойным анодом. Двойной анод выполнен в виде Mg и Al покрытий на серебре, что дает рентгеновское излучение Mg $K\alpha_{1,2}$ 1253.6 эВ или Al $K\alpha_{1,2}$ 1486.6 эВ. В спектрометре имеется также вторая рентгеновская трубка с двойным Al/Ag анодом с монохроматором Focus 500. Энергия $L\alpha$ линии серебра 2984.3 эВ. В монохроматоре используется эллипсоидальное рентгеновское зеркало диаметром 500 мм из кристалла кварца. Использование монохроматора улучшает энергетическое разрешение энергоанализатора электронов (ширина линии Al уменьшается с 0.85 до 0.3 эВ), а также позволяет получить сфокусированный до 0.5 мм рентгеновский пучок.

Источником ультрафиолетового излучения для УФЭС служат линии HeI (21.2 эВ) и HeII (40.8 эВ) газоразрядной лампы.

Для реализации методов электронной Оже-спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии отраженных электронов имеется электронная пушка, обеспечивающая электронный ток до 2 мкА и энергию электронов до 12 кэВ. Диаметр сфокусированного пучка электронов приблизительно 200 нм.

Источник медленных электронов (энергия электронов от 0 до 500 эВ, ток до 500 мкА) используется для снятия подзарядки образца.

Для очистки поверхности и послойного анализа используется сканирующая ионная пушка IQE 12/38. Имеется возможность перестраивать размер сканируемой ионным пучком области в пределах 150 – 1000 мкм. Пушка обеспечивает плотность ионного тока на образце 1 - 4 мА/см². Ионная пушка снабжена системой дифференциальной откачки и напуска различных газов. Энергия ионного пучка варьируется в пределах 0.2 - 5 кэВ.

Автоматизированное управление спектрометром обеспечивается программно-аппаратным комплексом, в состав которого входят управляющая программа, программа обработки данных CasaXPS и база данных элементной чувствительности для данного типа анализаторов.

Программа обработки данных CasaXPS разработана для аналитиков и исследователей, которые используют РФЭС и другие методы электронной спектроскопии для анализа поверхности. Спектры могут быть представлены в стандартных табличных и графических форматах, доступных для обработки в других популярных пакетах, таких, например, как Microsoft Word, Excel.

Программное обеспечение структурировано по пяти взаимосвязанным компонентам:

- Отображение данных и браузер (блок данных эксперимента).
- Библиотека элементов.
- Аннотация графиков.
- Обработка данных.
- Количественный анализ.

Основное окно CasaXPS – это множественный сопряженный документ, способный управлять всеми открытыми в одно и то же время файлами.

Ключевые моменты:

- Каждый файл, открывающийся в CasaXPS появляется в блоке данных эксперимента.
- Самый верхний блок данных эксперимента выделяется мышью.
- Блок данных эксперимента делится на две панели. Левая панель отображает данные в графическом виде, в то время как правая панель отображает логическую структуру файла, открытого в CasaXPS.

В работе с помощью программного пакета CasaXPS с использованием базы данных элементов проведена идентификация элементов в приповерхностной области исследуемых образцов. Методом коэффициентов элементной чувствительности определен элементный состав и распределение элементов по толщине в процессе травления поверхности ионами аргона.

Для слоистых структур SiO₂/Si проведено разложение спектров Si2p на компоненты, из результатов которого определены доли диоксида кремния и кремния в приповерхностной области структур. Определение химических сдвигов

проведено также для структур различных форм силицидов железа и слоистых структур Si/Fe/Si.

Оже-электронные спектры и спектры характеристических потерь энергии электронов, представленные в формате данных CasaXPS, обрабатывались (дифференцировались, сглаживались и др.) как непосредственно с помощью этой программы, так и в других пакетах обработки графических данных (ORIGIN, QUASES™_XS_REELS).

Исследования структур твердых растворов кремний-металл ($\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$, $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$), проведено с помощью сверхвысоковакуумного электронного спектрометра LAS-2000 фирмы «RIBER» (Франция), оснащенного камерой подготовки образцов, что позволило регистрировать электронные спектры непосредственно после их получения (*in situ*). В камере приготовления образцов спектрометра LAS-2000 изготавливались также слоистые структуры Si/Fe/Si для последующего исследования в спектрометре SPECS.

Сверхвысоковакуумные установки типа LAS-2000, представляют собой модульные конструкции, что позволяет производить их комплектацию различными приборами физико-химического анализа поверхности, а также включать в состав системы дополнительные вакуумные модули. Загрузка образцов осуществляется через шлюзовую камеру, в рабочей камере размещено аналитическое оборудование (в используемом спектрометре – Оже-спектрометр и дифрактометр медленных электронов).

Система откачки LAS-2000 состоит из цеолитовых насосов для создания предварительного вакуума, магнитоэлектрических и сублимационных насосов для создания сверхвысокого вакуума. Система обеспечивает рабочий вакуум в аналитической камере и камере приготовления образцов не хуже 10^{-8} Па.

В спектрометре используется анализатор энергии электронов OPC-200 типа цилиндрическое зеркало. Энергетическое разрешение анализатора не хуже 0,3%. Источником электронов является электронная пушка, установленная коаксиально анализатору, позволяющая формировать пучок первичных электронов с энергией

до 10 000 эВ. Диаметр первичного пучка электронов при энергии 3000 эВ имел величину порядка 30 мкм при токе 1 мкА.

Для обеспечения высокотемпературного прогрева при очистке кремниевых подложек и возможности испарения кремния и металлов использована платформа с держателями образцов шлюзовой камеры, накопитель образцов и испарители. Для исключения непосредственного контакта с металлическими деталями платформы кремниевый образец закрепляется на платформе через прокладки также изготовленные из кремния. Прогрев образца осуществлялся путем пропускания тока непосредственно через образец. Ток к образцу подводился через корпус и электрод платформы.

Три испарителя, установленные на нижнем фланце шлюзовой камеры отделены друг от друга разделительными экранами. Поток атомов формируется коллиматором, а его прерывание осуществляется заслонкой. Испарители можно менять в зависимости от того, какие материалы необходимо осаждать на поверхность образца. В качестве испарителей атомов металлов использовались танталовые полоски или лодочки с размерами $30 \times 2 \times 0,05$ мм³ с прикрепленными к ним кусочками испаряемого материала. Нагрев источников осуществлялся пропусканием тока через танталовые испарители. Источником кремния служили пластинки с такими же размерами, как и образец.

Для получения атомарно-чистой поверхности образцы прогревались в вакуумной камере при давлении 10^{-8} Па при температуре 600°C в течение нескольких часов. Окончательная очистка происходила в результате отжига при температуре около 1250°C в течение 1–2 минут. После охлаждения образцов с помощью ДМЭ можно было наблюдать дифракционные картины от хорошо известных структур Si(111)–7×7 и Si(100)–2×1, свидетельствующие об атомарной чистоте поверхности кремниевой подложки.

Оже-электронные спектры и спектры характеристических потерь энергии электронов регистрировались как в интегральном, так и в дифференциальном режимах. Дифференциальную кривую распределения вторичных электронов по энергии получали в режиме, когда на пилообразное напряжение внешнего

цилиндра анализатора накладывали небольшое по амплитуде переменное напряжение частотой ω . Выделение дифференциального спектра происходило синхронным детектированием сигнала коллектора электронов при опорном сигнале синхронного детектора той же самой частоты. Для минимизации искажений спектра, вносимых электрическим детектированием тока коллектора, амплитуда модуляции выбиралась равной 0,3 В.

Цикл работ [А1,А2,А6] по количественному анализу процесса термической очистки поверхности кремниевых пластин, определения влияния поверхностных возбуждений на количественный анализ в спектроскопии характеристических потерь энергии электронов выполнен с использованием комплекса аппаратуры для исследования физико-химических и вторично-эмиссионных свойств поверхности твердых тел (рисунок 2.3) лаборатории «Нанотехнологии и космического материаловедения» кафедры технической физики СибГАУ, разработанной и изготовленной на кафедре физической электроники Ленинградского политехнического института (ныне Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого).

Сверхвысоковакуумная камера изготовлена из нержавеющей стали и имеет 10 фланцев различного диаметра. На нижнем фланце крепится магнитооразрядный насос, обеспечивающий вакуум до 10^{-7} Па. Предварительный вакуум создается сорбционным насосом. Контроль предварительного и высокого вакуума осуществляется, соответственно, термопарным и ионизационным манометрами.

На верхнем фланце сверхвысоковакуумной камеры крепится манипулятор с каруселью для образцов. Держатели образцов снабжены вольфрамовыми нагревателями для очистки образцов в камере СВВ и температурных измерений. Манипулятор позволяет вращать карусель с держателями образцов вокруг вертикальной оси и с помощью трех юстировочных винтов перемещать образец в вертикальном направлении и изменять угол наклона образца относительно электронного луча. Энергоанализатор задерживающего поля с электронной пушкой расположены на одном из боковых фланцев. Коллектор

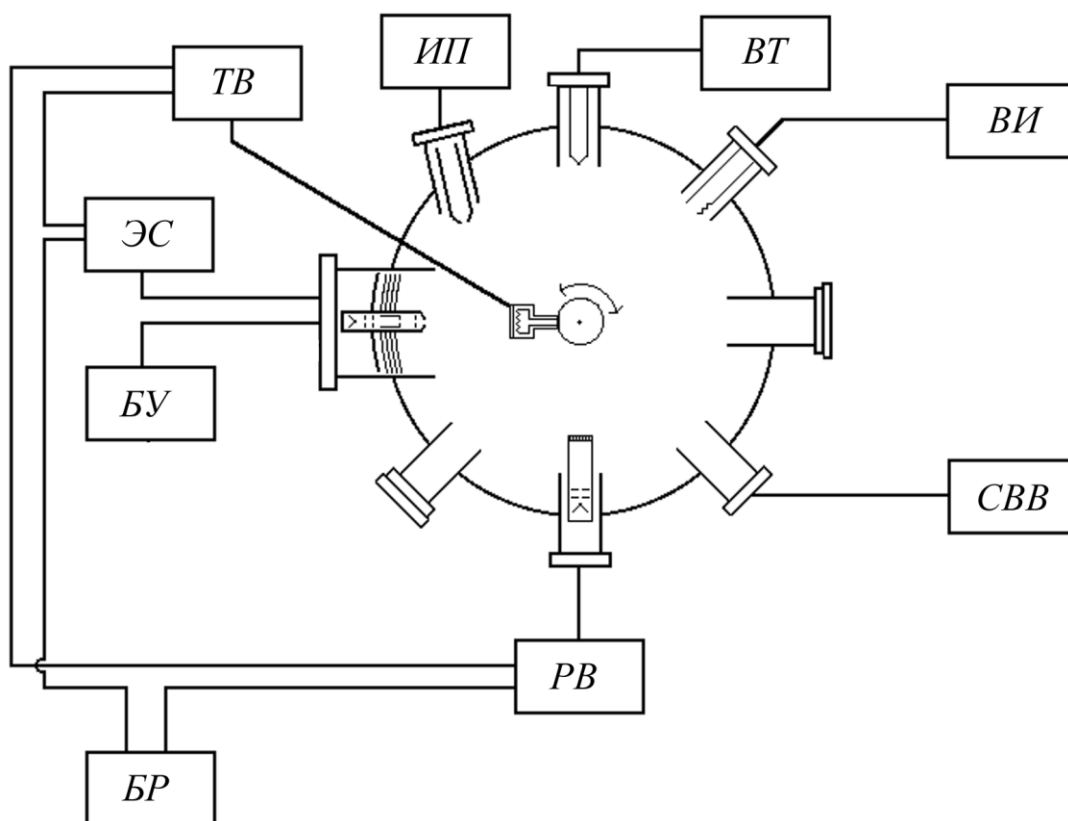


Рисунок 2.3. Блок-схема комплекса аппаратуры для исследования вторично-эмиссионных свойств поверхности твердых тел:

СВВ – система получения и контроля сверхвысокого вакуума; ВТ – термопарный манометр; ВИ – ионизационный манометр; ЭС – электронный спектрометр; БУ – блок управления электронной пушкой; ТВ – телевизионный монитор; ИП – ионная пушка; РВ – электронный прожектор; БР – блок регистрации сигнала

энергоанализатора покрыт люминофором, что позволяет наблюдать картину ДМЭ через окно, расположенное на противоположном от энергоанализатора фланце.

Блок управления электронной пушкой позволяет получать электронный пучок до 5 мкА и энергией до 1 500 эВ, разворачивать его в растр, смещать по поверхности исследуемого образца для выбора точки, в которой необходимо записать спектр вторичных электронов. Электронный спектрометр позволяет регистрировать спектр вторичных электронов в виде кривых $N(E)$ или $dN(E)/dE$. Спектр с помощью блока автоматизации записи электронных спектров на базе

ПЭВМ может быть сохранен в виде текстового файла для последующей обработки стандартными пакетами прикладных программ.

Кроме записи спектров вторичных электронов в режиме электронной Оже-спектроскопии, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов, спектроскопии потенциалов исчезновения и наблюдения дифракции медленных электронов комплекс аппаратуры позволяет изучать распределение работы выхода по поверхности образца методом электронного пучка (метод Андерсона) [73]. С этой целью на одном из боковых фланцев сверхвысоковакуумной камеры установлен электронный прожектор.

Телевизионный монитор позволяет получать изображение поверхности образца, как в режиме электронного спектрометра, так и в режиме исследования распределения работы выхода по поверхности образца.

Комплекс аппаратуры снабжен также ионной пушкой для предварительной очистки поверхности образцов и изучения профилей распределения элементов по толщине.

Переключение электронного спектрометра с одного режима работы на другой осуществляется с помощью блока коммутации, на котором имеется возможность производить в различных вариантах соединения выводов электродов электронной пушки, коллектора, сеток энергоанализатора и источников питания электронного спектрометра.

2.2. Технологические установки

Наногетероструктуры элементарных полупроводников Si и Ge и их твердых растворов получены на многокамерных комплексах молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) «Катунь 100», разработанных и изготовленных в Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН.

По сравнению с другими технологиями, используемыми для выращивания тонких пленок и многослойных структур, МЛЭ характеризуется, прежде всего, малой скоростью роста и относительно низкой температурой роста. К

достоинствам этого метода следует отнести возможность резкого прерывания и последующего возобновления поступления на поверхность подложки молекулярных пучков различных материалов, что наиболее важно для формирования многослойных структур с резкими границами между слоями. Получению совершенных эпитаксиальных структур способствует и возможность анализа структуры, состава и морфологии растущих слоев в процессе их формирования методом дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ).

Ростовые камеры современных технологических комплексов МЛЭ оборудованы, как правило, квадрупольным масс-спектрометром для анализа остаточной атмосферы в камере и контроля элементного состава на всем технологическом процессе. Для контроля структуры и морфологии формируемых эпитаксиальных структур в камере роста располагается также дифрактометр отраженных быстрых электронов. Дифрактометр состоит из электронной пушки, которая формирует хорошо сфокусированный электронный пучок с энергиями 10 – 40 кэВ и люминесцентного экрана, на котором наблюдается дифракционная картина.

Установка МЛЭ «КАТУНЬ 100» (рисунок 2.4) состоит из вакуумно-механической системы и автоматизированной системы управления технологическим процессом. В конструкции использован модульный принцип, что позволяет формировать комплексы из составных частей различного назначения. Основные модули: модуль подготовки и анализа подложек, один или несколько ростовых модулей для эпитаксии элементарных полупроводников и полупроводниковых соединений, модуль загрузки и выгрузки подложек, система транспорта подложек, системы получения и контроля сверхвысокого вакуума. Ростовые модули содержат тигельные источники молекулярных пучков и электронно-лучевые испарители.

Автоматизированная система управления технологическим процессом позволяет независимо и одновременно управлять технологическими процессами, как под контролем оператора, так и в автоматическом режиме.



Рисунок 2.4. Технологический комплекс для молекулярно-лучевой эпитаксии «КАТУНЬ 100»

Получение слоистых структур системы железо-кремний и регистрация спектров осуществлялись методом термического испарения в сверхвысоком вакууме на многомодульном технологическом комплексе «АНГАРА», оснащённом электронным спектрометром типа цилиндрического зеркала 09ИОС-03, в Институте физики имени Л.В. Киренского СО РАН [А3]. Этим способом получали поликристаллические и нанокристаллические слоистые структуры системы Fe-Si. Поскольку не ставилась задача эпитаксиального роста формируемых слоев, не было необходимости выполнять условия соответствия параметров решетки пленки и подложки. Тем не менее, условия сверхвысокого вакуума и достаточно малая скорость испарения материалов, позволяла получать образцы для исследования с малой толщиной отдельных слоев и минимальным количеством примесей.

Комплекс состоит из трех технологических модулей (рисунок 2.5): модуль анализа и подготовки подложек (ПАП), эпитаксии полупроводниковых

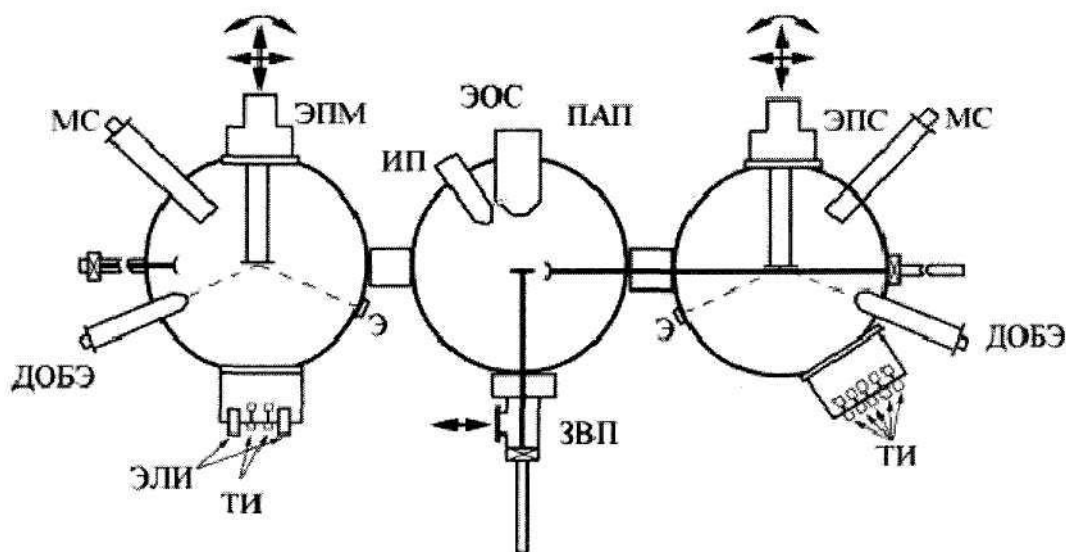


Рисунок 2.5. Схема многомодульной установки «АНГАРА»:

ПАП – модуль подготовки и анализа подложек; ЭПМ – модуль эпитаксии элементарных полупроводников, металлов и диэлектриков; ЭПС – модуль эпитаксии полупроводниковых соединений; ЗВП – модуль загрузки и выгрузки подложек, МС – масс- спектрометры; ЭОС – электронный оже-спектрометр; ДОБЭ – дифрактометры отраженных быстрых электронов Э – люминесцентные экраны; ИП – ионная пушка; ТИ – тигельные испарители; ЭЛИ – электронно-лучевые испарители

соединений (ЭПС) и эпитаксии элементарных полупроводников, металлов и диэлектриков (ЭПМ).

Вакуумно-механическая система комплекса включает также модуль загрузки и выгрузки подложек (ЗВП), систему транспорта подложек, систему предварительной откачки и получения сверхвысокого вакуума.

Аналитическое оборудование комплекса представлено в модуле ПАП встроенным оже-спектрометром 09ИОС-03 с энергоанализатором цилиндрическое зеркало и ионной пушкой для очистки подложек и оже-профилирования. Это позволило регистрировать электронные спектры полученных образцов в режиме *in situ*. Каждый из блоков ЭПС и ЭПМ содержит масс-спектрометр для контроля остаточных газов и молекулярных пучков и

дифрактометр отраженных быстрых электронов для контроля структуры и морфологии эпитаксиальных слоев в процессе роста.

Исследуемые структуры формировались на кремниевых подложках, предварительно прошедших физико-химическую обработку. Физико-химическая обработка включала удаление органических загрязнений поверхности подложки кипячением на воздухе в водном растворе перекиси водорода и аммиака при температуре 80 °С. Затем подложки очищались от естественных окислов кремния обработкой плавиковой кислотой с последующим формированием при комнатной температуре в водном растворе перекиси водорода и аммиака защитного слоя окисла кремния.

После сушки подложки в парах изопропилового спирта она помещалась в сверхвысоковакуумную камеру технологического комплекса МЛЭ и отжигалась при температуре 500 °С в течение 1.5-2 часов.

Для очистки подложки кремния от поверхностного слоя диоксида кремния применялась также следующая методика: подложка Si нагревалась до температуры более 600 °С и на ее поверхность из испарителя напылялся чистый кремний при скорости испарения не более $2 \div 3 \text{ \AA/мин}$. При этом на поверхности проходит химическая реакция образования моносилцида кремния по схеме $\text{SiO}_2 + \text{Si} \rightarrow 2\text{SiO}$, который легко десорбирует с поверхности подложки при данной температуре.

На качество пленочных структур, полученных методом термического испарения, существенное влияние оказывает величина вакуума, при котором происходит конденсация паров на подложку. Достаточно заметить, что согласно кинетической теории газов время образования одного монослоя остаточных газов на поверхности атомарно чистой подложки в ростовой камере с высоким вакуумом (порядка 10^{-4} Па) составляет приблизительно 2-3 с [74]. Получить слоистую гетероструктуру, состоящую из тонких слоев исходных материалов с совершенными границами раздела в этих условиях практически невозможно. Тем не менее, термическое испарение в высоком вакууме является и в настоящее время наиболее распространенным методом в производстве изделий

микроэлектроники. Он экономически себя оправдывает при изготовлении устройств, в которых используются слои металлов, полупроводников и диэлектриков достаточно большой толщины, в которых влияние несовершенства границ раздела и примесей несущественны.

Для формирования поликристаллических пленок металлов большой толщины на кремниевых подложках и получения слитков силицидов переходных металлов использовалась установка вакуумного напыления УВН-2М-1 лаборатории физики магнитных пленок Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

Откачная система установки включает форвакуумный механический насос и масляный диффузионный насос, обеспечивающая рабочий вакуум не хуже 10^{-4} Па. Установка оборудована приборами контроля вакуума и кварцевым измерителем толщины пленки.

Для испарения исходных веществ в технологической установке имеются пять испарителей резистивного типа и тигельный испаритель с кольцевым катодом, разогреваемый электронной бомбардировкой.

2.3. Расчет из экспериментальных спектров характеристических потерь энергии отраженных электронов сечения неупругого рассеяния электронов

Для математической обработки экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов с целью вычисления зависимости произведения средней длины неупругого пробега и дифференциального сечения неупругого рассеяния электронов от энергии потерь (спектров сечения неупругого рассеяния электронов) в соответствии с алгоритмом, представленном в разделе 1.2.3 первой главы, использовался программный пакет QUASES™ XS REELS (Quantitative Analysis of Surfaces by Electron Spectroscopy cross section determined by REELS) [54].

Пакет компьютерных программ QUASES_XS_REELS может быть применен для различных представлений спектров потерь энергии отраженных электронов, а именно:

- один спектр, который включает в себя упругий пик;
- один спектр без упругого пика;
- два отдельных спектра, один из которых содержит область упруго отраженных электронов, а другой – неупругих электронов (причем допускается их перекрытие по энергиям);
- один спектр с плохим энергетическим разрешением.

В случае, когда исходный экспериментальный спектр содержит только область неупругих электронов, площадь пика упруго отраженных электронов, стоящая в знаменателе формулы (1.42) и энергия упругого пика являются подгоночными величинами. Подгоночные параметры используются также и при других представлениях исходных спектров за исключением только случая, когда единый спектр включает области неупруго и упруго отраженных электронов.

На рисунке 2.6 приведено рабочее окно программы QUASES_XS_REELS с загруженным для расчетов экспериментальным спектром Fe, включающего только область неупругих электронов (без упругого пика). Рассчитанная из него зависимость $\lambda K(T)$ представлена на рисунке 2.7.

В этом режиме, когда в экспериментальном спектре отсутствует упругий пик, его значение устанавливается вручную из экспериментально определенной энергии пика упруго отраженных электронов. Подбирается также площадь кривой $\lambda K(T)$ из условия, чтобы ее значение находилось в пределах $0.7 \div 0.95$. Подгонка площади производится до тех пор, пока значения $\lambda K(T)$ не становятся отрицательными во всем диапазоне потерь энергии T .

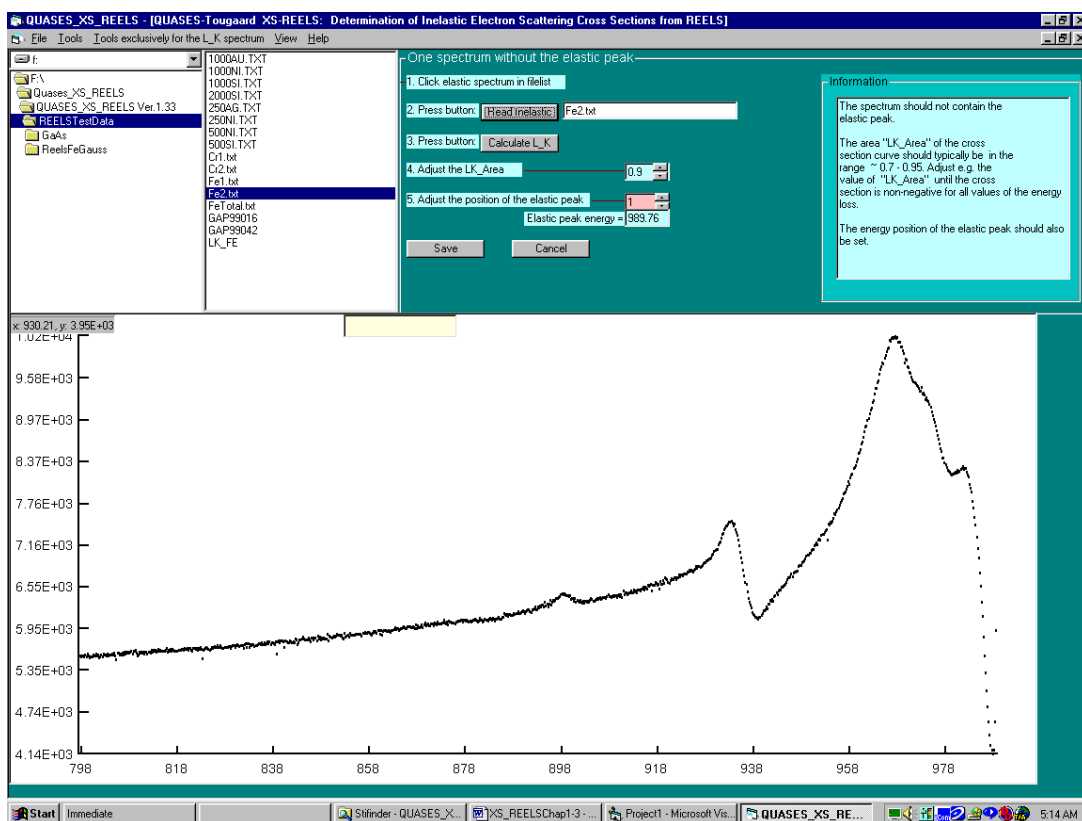


Рисунок 2.6. Рабочее окно программы QUASES_XS_REELS

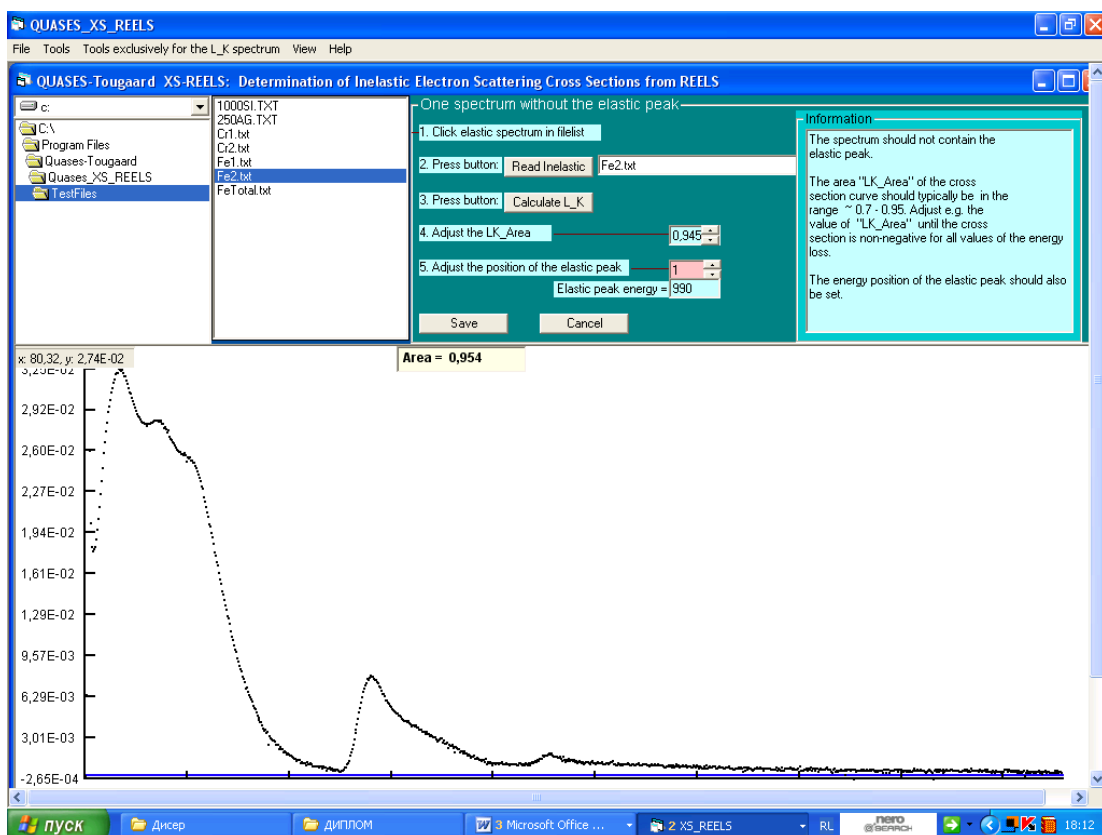


Рисунок 2.7. Результат вычисления зависимости $\lambda K(T)$ для экспериментального спектра, показанного на рисунке 2.6

Выводы к главе 2

Исследование образцов различных материалов методами электронной спектроскопии было проведено с использованием сверхвысоковакуумных спектрометров, которые были оснащены анализаторами энергии электронов с разным энергетическим разрешением.

Образцы для исследований получены методами молекулярно-лучевой эпитаксии, термическим испарением в условиях высокого и сверхвысокого вакуума. Часть образцов для исследований были приготовлены непосредственно в сверхвысоковакуумной камере подготовки образцов электронного спектрометра или в технологической камере, оснащенной электронным спектрометром. В этом случае имелась возможность регистрировать электронные спектры *in situ*.

Для обработки экспериментальных спектров использовались лицензионные пакеты компьютерных программ.

ГЛАВА 3. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ СЕЧЕНИЯ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПО ПОТЕРЯМ ЭНЕРГИИ

Пакет компьютерных программ для моделирования спектров сечения неупругого рассеяния электронов с целью количественного анализа элементного состава, распределения элементов по глубине, морфологии поверхности многокомпонентных слоистых структур разработан на основе модели рассеяния электронов Юберо-Тоугаарда, рассмотренной в главе 1 (см. раздел 1.7).

Модель Юберо-Тоугаарда разработана для расчета сечения неупругого рассеяния электронов в случае простейшей траектории движения электрона в полубесконечной однородной слоистой среде. Этой методике посвящено большое количество работ, в которых дано ее математическое обоснование [1,2], а также представлены примеры ее практического применения [3,77,78].

Мы развили эту модель для многокомпонентных композитных структур материалов с разными диэлектрическими функциями, структуры пленка-подложка с однородной сплошной и островковой пленкой материала, отличающегося от материала подложки, трехслойной структуры пленка-интерфейс - подложка и многослойной структуры с различным соотношением концентраций составляющих материалов в каждом слое.

Разработан пакет компьютерных программ моделирования спектров сечения неупругого рассеяния электронов для каждой из перечисленных выше структур, что позволило провести количественный анализ элементного состава и распределения элементов по глубине из экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов.

3.1. Расчет сечения неупругого рассеяния электронов при отражении от полубесконечной среды в модели Юберо-Тоугаарда

Ядром компьютерных программ является модуль расчета произведения средней длины неупругого рассеяния и дифференциального сечения неупругого рассеяния электронов в зависимости от потерь энергии электроном в геометрии движения электрона (рисунок 3.1). Среда, в которой испытывает потери энергии электрон, является однородной и характеризуется диэлектрической функцией $\varepsilon(k, \omega)$, где волновое число, ω – частота. Комплексная диэлектрическая функция среды, согласно модели Друде-Линдхарда, представлена в расчетах в виде суперпозиции лоренцовых осцилляторов, каждый из которых имеет свою собственную частоту ω_i , силу A_i и коэффициент затухания γ_i [36]:

$$\varepsilon(k, \omega) = 1 + \sum_i \frac{A_i}{(\omega_i + k^2/2)^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_i}. \quad (3.1)$$

Число осцилляторов, частота, сила и коэффициент затухания каждого из них обычно определяют из оптических данных или экспериментов по неупругому рассеянию электронов. В ряде работ [16,18,19,31] параметры Друде-Линдхарда используются для вычислений действительной ε_1 и мнимой ε_2 частей диэлектрической функции:

$$\varepsilon_1(k, \omega) = 1 - \sum_i \frac{A_i [\omega^2 - (\omega_i + k^2/2)^2]}{[\omega^2 - (\omega_i + k^2/2)^2]^2 + \omega^2 \gamma_i^2}, \quad (3.2)$$

$$\varepsilon_2(k, \omega) = \sum_i \frac{A_i \gamma_i \omega}{[\omega^2 - (\omega_i + k^2/2)^2]^2 + \omega^2 \gamma_i^2}. \quad (3.3)$$

В других работах [2,3,72,77,79-83] по этим параметрам вычисляют непосредственно мнимую часть отрицательной обратной величины диэлектрической функции (функцию потерь).

$$\text{Im} \left\{ -\frac{1}{\varepsilon(k, \omega)} \right\} = \sum_i \frac{A_i \gamma_i \omega}{[\omega^2 - (\omega_i + k^2/2)^2]^2 + \omega^2 \gamma_i^2} \quad (3.4)$$

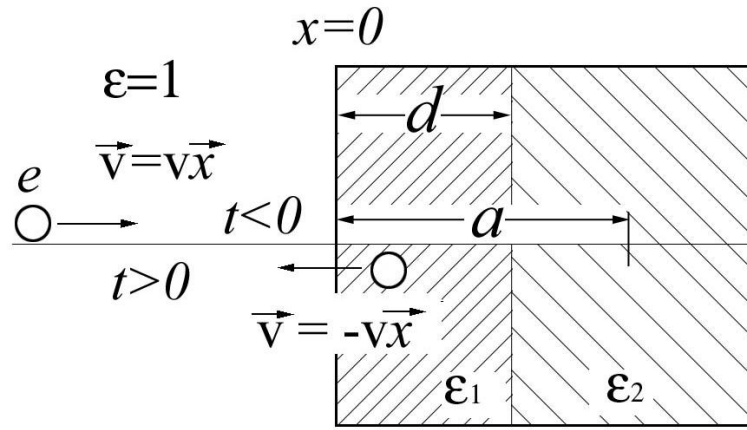


Рисунок 3.1. Геометрия двухслойной модели.

Электрон, движущийся из $x = -\infty$ со скоростью v пересекает поверхность твердого тела ($x = 0$) и зеркально рассеивается на глубине $x = a$

Переход от прямой параметризации диэлектрической функции к обратной можно осуществить, используя следующие соотношения [2,84]:

$$\varepsilon_1 = \frac{\operatorname{Re}\{1/\varepsilon\}}{(\operatorname{Re}\{1/\varepsilon\})^2 + (\operatorname{Im}\{1/\varepsilon\})^2}, \quad (3.5)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\operatorname{Im}\{1/\varepsilon\}}{(\operatorname{Re}\{1/\varepsilon\})^2 + (\operatorname{Im}\{1/\varepsilon\})^2}, \quad (3.6)$$

Эффективное дифференциальное сечение неупругого рассеяния $K_{eff}(E_0, \hbar\omega, x_0)$ электрона с энергией E_0 и прошедшего в твердом теле путь x_0 вычисляется в этой модели в соответствии с формулой (1.81) первой главы. Данная формула позволяет рассчитать сечение электрона, достигшего любой глубины в твердом теле. Вклад в итоговое однократное сечение неупругого рассеяния $K_{sc}(E_0, \hbar\omega)$ могут с разной вероятностью вносить электроны, достигшие разных глубин внутри твердого тела. Для учета этого факта авторами модели было предложено находить сечение однократного неупругого рассеяния как средневзвешенную величину от K_{eff} с весовой функцией $(x/\lambda)\exp(-x/\lambda)$. В этом случае интегральное сечение однократного неупругого рассеяния можно вычислить в соответствии с соотношением (1.80) главы 1.

3.2. Модификация модели Юберо-Тоугаарда для расчета сечения неупругого рассеяния при рассеивании электронов в многокомпонентных слоистых средах

Модель Юберо-Тоугаарда развита нами для неоднородной структуры, состоящей из тонкой пленки, нанесенной на подложку из материала с другими диэлектрическими свойствами в предположении, что граница раздела между пленкой и подложкой совершенная (рисунок 3.1).

При расчете сечения неупругого рассеяния в такой структуре мы исходили из того, что вклад в сечение неупругого рассеяния электронов, потерявших энергию в результате неупругого взаимодействия на определенном расстоянии x от поверхности слоистой структуры, определяется диэлектрическими свойствами среды в данной области структуры с соответствующей весовой функцией. Так можно считать, если размеры частиц, из которых состоит неоднородная среда, сравнима или больше длины неупругого пробега электрона. В этом случае электрон испытает хотя бы одну потерю в среде с соответствующими диэлектрическими свойствами. Как следует из результатов наших исследований методом сканирующей зондовой микроскопии морфологии поверхности при начальных стадиях формирования пленок железа, полученных термическим испарением на кремниевых подложках в сверхвысоком вакууме [А9] и анализа литературных источников в большинстве случаев наноструктуры этому требованию удовлетворяют.

На рисунке 3.2. в качестве примера приведены результаты сканирования для двух структур Fe/Si(001), полученных при разных температурах подложки. Для образца, сформированного при комнатной температуре, средние размеры островковых образований на кремниевой подложке составляют приблизительно 129 нм. Структура, сформированная на нагретой до 620 °С подложке обладает более мелкой структурой с характерными размерами 94 нм.

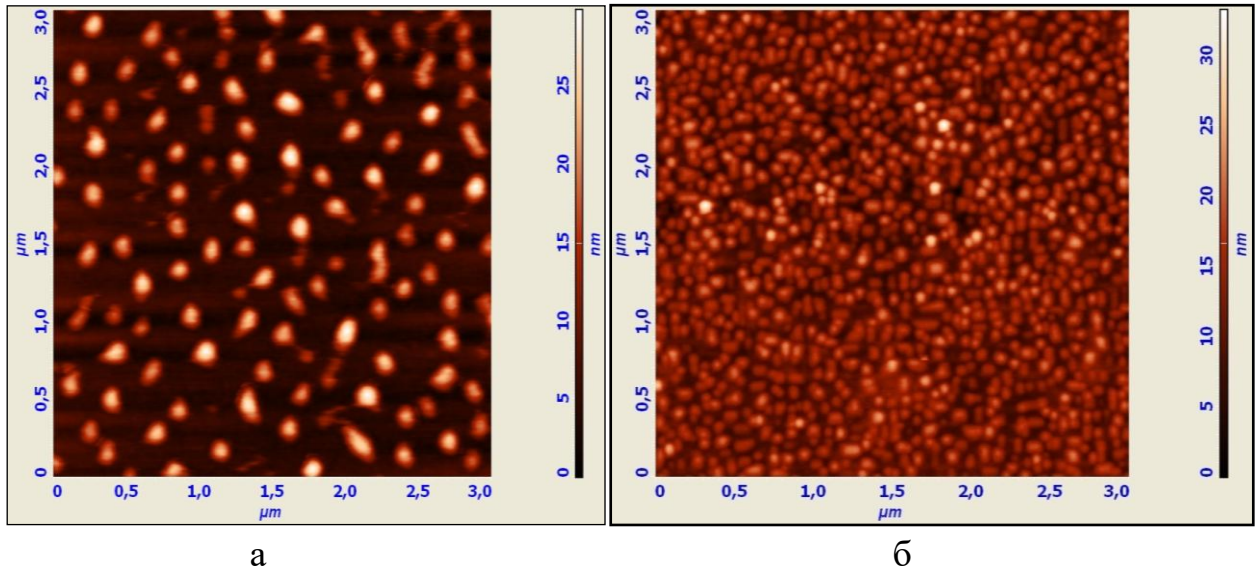


Рисунок 3.2. АСМ изображение поверхности железо-кремниевых структур, полученных при разных температурах подложки:

а – 20 °С; б – 620 °С

Длина свободного пробега в железе, согласно формуле Танума (S. Tanuma) с соавторами (TRP2M) [45, 46] составляет при энергии электрона 300 эВ 0.72 нм, а при энергии 3000 эВ – 3.86 нм. В обоих случаях эти величины намного меньше характерных размеров образований на поверхности кремния.

При этих предположениях интегральное сечение однократного неупругого рассеяния будет суммой эффективных сечений в пленке и подложке:

$$\lambda K_{sc}(E, \hbar\omega) = \frac{1}{\lambda_f} \int_0^{2d} x \exp(-x/\lambda_f) K_{eff}(E, \omega, x, \varepsilon_f) dx + \frac{1}{\lambda_s} \int_{2d}^{\infty} x \exp(-x/\lambda_s) K_{eff}(E, \omega, x, \varepsilon_s) dx \quad (3.7)$$

где индексы f и s относятся соответственно к длине свободного неупругого пробега и диэлектрической функции для верхнего слоя (пленки) и подложки; d – толщина пленки. Удвоенная толщина пленки в пределах интегрирования объясняется движением электрона в принятой модели, где электроны, испытавшие на определенной глубине внутри твердого тела неупругое рассеяние,

движутся в противоположную сторону и в итоге проходят путь, равный удвоенной глубине рассеяния.

Этот подход был далее развит нами для трехслойной модели пленки, которая более полно отражает реальные структуры, сформированные при различных механизмах роста пленки на подложках, учитывающей взаимную диффузию материала пленки и подложки и островковый рост пленки. Структура, состоящая из трех слоев, представлена на рисунке 3.3. Верхний слой представляет собой сплошную пленку толщиной d . Промежуточный слой (интерфейс) толщиной d_m , в котором смешиваются материал пленки и нижнего слоя (подложки). Третий слой представляет собой полубесконечную подложку, поверхность которой находится на глубине $d + d_m$ от поверхности структуры.

Вакуум

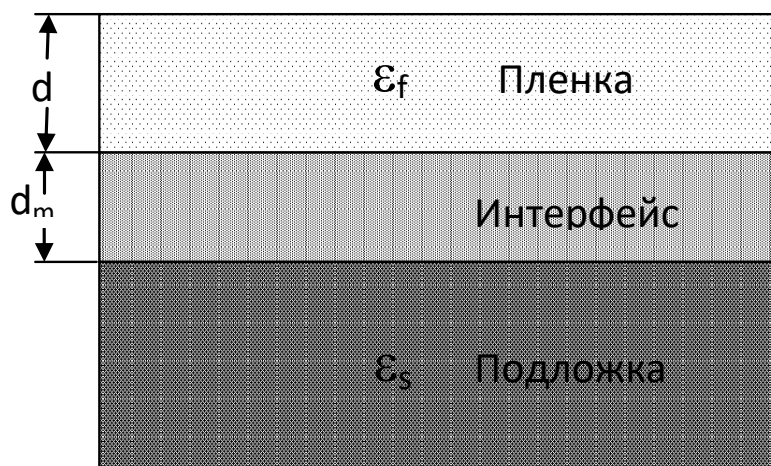


Рисунок 3.3. Трехслойная структура для сплошной пленки

В модели используются три варианта распределения элементов пленки и подложки в интерфейсе, которые описываются функцией распределения компонентов $M(x)$. В первом варианте функция $M(x)$ не зависит от глубины и равна объемной доле V материала пленки в интерфейсе. Во втором варианте компоненты пленки и подложки в интерфейсе смешиваются линейно:

$M(x)=1-(x-2d)/(2dm)$. То есть содержание материала пленки максимально на границе интерфейса со стороны пленки и линейно уменьшается до нуля на границе интерфейса со стороны подложки. В третьем варианте предполагается экспоненциальное изменение содержания материалов: $M(x)=exp(-4*(x-2d)/(2dm))$.

Для такой модели трехслойной структуры произведение средней длины неупругого пробега электронов на сечение неупругого рассеяния может быть представлено в виде:

$$\begin{aligned} \lambda K_{sc_i}(E, \omega) = & \frac{1}{\lambda_f} \int_0^{2d} x \exp(-x/\lambda_f) K_{eff}(E, \omega, x, \varepsilon_f) dx + \\ & + \int_{2d}^{2(d+dm)} \left[\frac{x \exp(-x/\lambda_f) M(x) K_{eff}(E, \omega, x, \varepsilon_f)}{\lambda_f} + \right. \\ & \left. + \frac{x \exp(-x/\lambda_s) (1-M(x)) K_{eff}(E, \omega, x, \varepsilon_s)}{\lambda_s} \right] dx \\ & + \frac{1}{\lambda_s} \int_{2(d+dm)}^{\infty} x \exp(-x/\lambda_s) K_{eff}(E, \omega, x, \varepsilon_s) dx \end{aligned} \quad (3.8)$$

Первый интеграл описывает неупругое рассеяние электронов в пленке, второй - в интерфейсе с заданной функцией распределения компонентов пленки и подложки $M(x)$ и третий – в подложке.

Если верхний слой структуры представляет собой островковую пленку (рисунок 3.4) с высотой прямоугольных островков d и отношением площади, занимаемой островками к общей площади слоистой структуры θ (степень заполнения поверхности островками) то доля электронов, испытавших процессы неупругого рассеяния с потерей энергии в подложке, интерфейсе и пленке будет равна θ . Остальная $(1-\theta)$ часть электронов не взаимодействует с материалом подложки и потери энергии электронов происходят только в подложке и интерфейсе. В этом случае расчет интегрального сечения неупругого рассеяния производится по формуле:

$$\lambda K_{sc_{isl}}(E, \omega) = \lambda K_{sc_i}(E, \omega) - (1-\theta) \frac{1}{\lambda_f} \int_0^{2d} x \exp(-x/\lambda_f) K_{eff}(E, \omega, x, \varepsilon_f) dx. \quad (3.9)$$

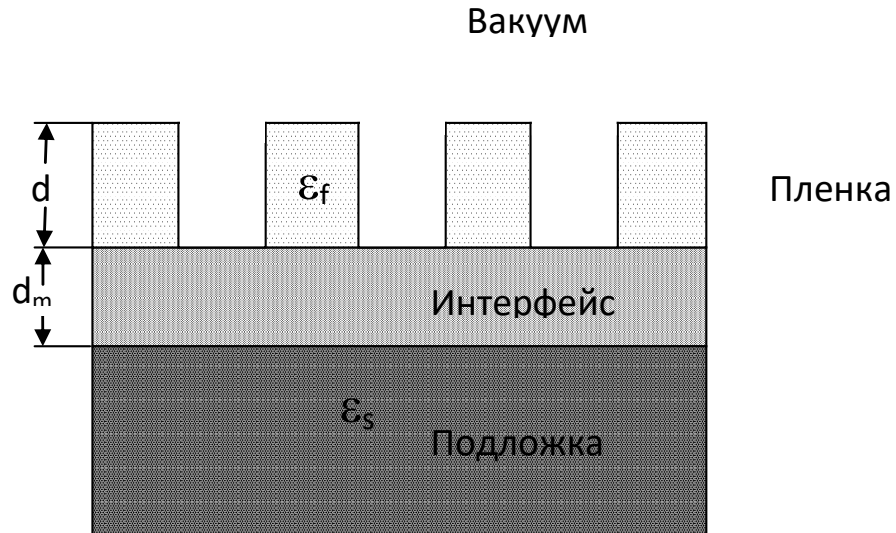


Рисунок 3.4. Трехслойная структура с островковой пленкой

Здесь $\lambda Ksc_i(E, \omega)$ определяется выражением (3.8). Для островкового роста пленки также возможны все три варианта распределения компонентов пленки и подложки в интерфейсе.

В микроэлектронике находит применение достаточно широкий класс композитных материалов, состоящий из произвольного количества компонентов с диэлектрическими функциями $\varepsilon_j(k, \omega)$ и объемными долями V_j . Для вычисления сечения неупругого рассеяния электронов в такой среде необходимо определение диэлектрической функции композитного материала. Нахождение диэлектрической функции композита возможно в рамках модели эффективной диэлектрической среды [85-89]. Эта модель позволяет представить композитный материал в виде некоторой эффективной среды с диэлектрической функцией $\varepsilon_c(k, \omega)$. Ее значение находится между значениями диэлектрических функций ее компонент.

Для описания диэлектрической функции композитного материала в первом приближении можно использовать следующее соотношение:

$$\sum_{j=1}^n V_j \varepsilon_j(k, \omega) \quad (3.10)$$

Очевидно, что для задач неупругого рассеяния электронов выражение (3.10) будет справедливо, если характерные размеры составляющих компонентов композитной структуры сравнимы или больше средней длины неупругого пробега электронов в данном материале.

Существуют также более сложные модели диэлектрических функций, зависящие не только от объемных долей составляющих, но также от некоторых эмпирических параметров, определяющих взаимное расположение компонентов, размеры частиц наполнителей и их концентрацию.

3.3. Компьютерная программа моделирования сечения неупругого рассеяния электронов в трехслойных и композитных структурах

Программа MLCS (Multi-layered cross-sections) предназначена для расчета интегрального сечения неупругого рассеяния электронов в трехслойных структурах, где верхний слой может быть как в виде сплошной пленки, так и в виде островков, а промежуточный слой может состоять частично из материалов верхнего и нижнего слоев [A10,A29].

Структурная схема программы приведена на рисунке 3.5. Входными параметрами являются энергия первичных электронов, толщина пленки, толщина промежуточного слоя, степень покрытия островков (в случае модели с островками), длины свободного неупругого пробега электронов в пленке и подложке, параметры диэлектрических функций материалов пленки и подложки, максимальное значение $\hbar\omega$ рассчитываемых значений потерь энергии. Все параметры, относящиеся к пленке, обозначены на рисунке индексами f , а к подложке – s .

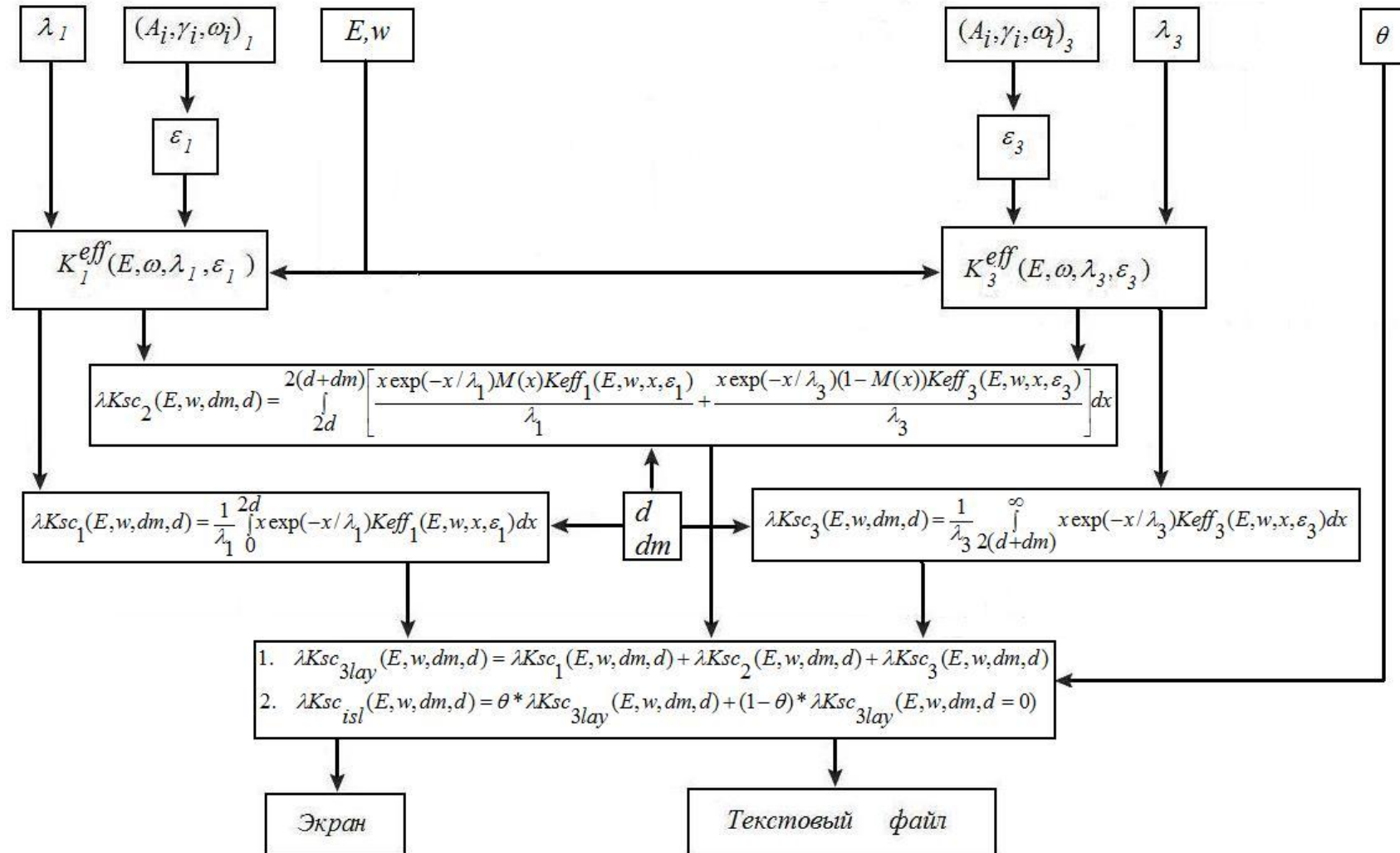


Рисунок 3.5. Структурная схема программы MLCS

На первом этапе рассчитываются, с использованием заданных параметров A_i, ω_i, γ_i , диэлектрические функции материалов пленки и подложки. Затем, с заданным шагом и в заданном диапазоне рассчитывается эффективное сечение неупругого рассеяния электронов в верхнем и нижнем слое как функция потери энергии электронов (выражение (1.81) главы 1). Из полученных эффективных сечений, а также с учетом толщины пленки d , в итоге определяется произведение длины неупругого свободного пробега и сечения неупругого рассеяния электронов в трехслойной структуре (выражение 3.8 или 3.9, в зависимости от выбранной модели). Результаты могут быть выведены на экран и сохранены в текстовом файле для дальнейшей обработки.

Главное окно программы приведено на рисунке 3.6. В нем задаются параметры структуры, для которой рассчитывается сечение неупругого рассеяния электронов, параметры, связанные с точностью расчета и отображением результатов на диаграмме. В этом же окне отображаются процесс и результаты расчетов в графическом представлении.

В левом нижнем углу главного окна программы расположено окно, в котором вводятся и отображаются входные данные расчета: энергия первичных электронов, начальное и конечное значения энергетического интервала расчета, шаг расчета по потерям энергии, точности интегрирования по волновому числу и по глубине z в промежуточном слое, толщина пленки, толщина промежуточного слоя, степень покрытия θ (в случае расчета для островковой пленки).

Параметры диэлектрических функций материалов, необходимые для расчетов, вводятся в программу с помощью «редактора параметров». Этот редактор вызывается нажатием кнопки «Редакторы» в левом верхнем углу главного окна программы. Окно редактора параметров представлено на рисунке 3.7.

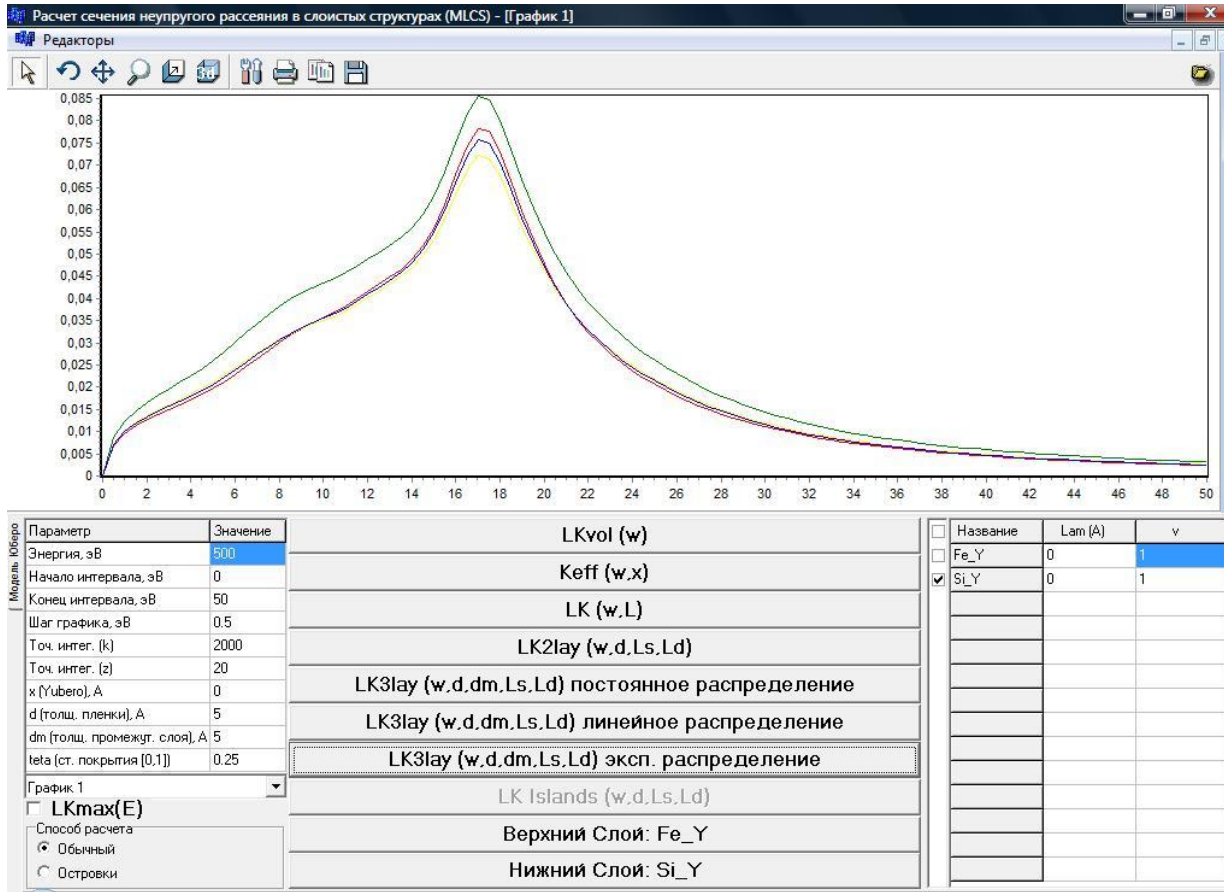


Рисунок 3.6. Главное окно программы MLCS

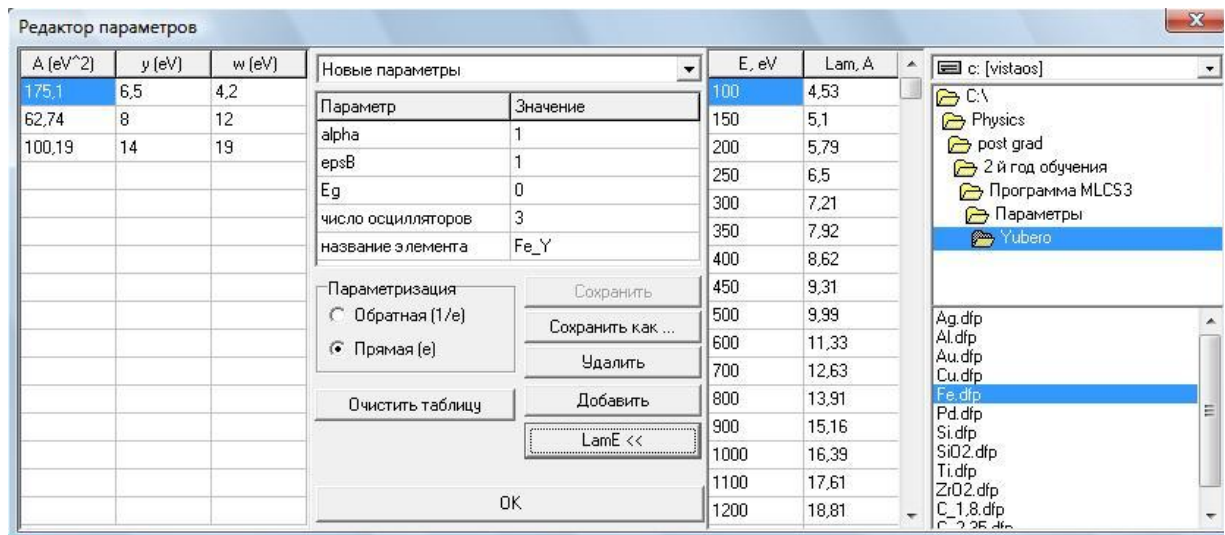


Рисунок 3.7. Окно редактора параметров

Расширенные модели диэлектрической функции учитывают дополнительные параметры: дисперсионный коэффициент α , определяющий зависимость энергии электрона от волнового числа в общем случае зависящий от материала (для свободного электронного газа $\alpha \sim 1$, для электронов внутренних уровней и изоляторов $\alpha \sim 0$) и осциллятора [3], диэлектрическая константа ϵ_b , учитывающая поляризуемость ионных остовов [90], и ширина запрещенной зоны в полупроводниках и диэлектриках E_g . Эти дополнительные параметры α , ϵ_{sb} и E_g соответственно тоже можно ввести в таблице, представленной в окне редактора параметров.

В связи с тем, что параметры Друде-Линдхарда используются как для вычислений действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей диэлектрической функции (выражения 3.2 и 3.3 - прямая параметризация) или вычислений мнимой части отрицательной обратной величины диэлектрической функции (выражение 3.4 – обратная параметризация) в программе используется унифицированный подход к ее заданию, для этого достаточно указать лишь способ параметризации (ϵ или $1/\epsilon$).

Кроме диэлектрической функции для расчета сечения неупругого рассеяния электронов требуется зависящая от энергии первичных электронов длина неупругого свободного пробега электронов λ в данном материале. Она может быть введена в главном окне программы. Альтернативным способом, чтобы каждый раз при изменении энергии первичных электронов не менять λ , табличная зависимость λ от энергии первичных электронов может быть введена пользователем в редакторе параметров в таблице, представленной на рисунке 3.8.

Данную таблицу можно скрыть/показать нажатием на кнопку « $\lambda(E) \gg$ ». Перенести параметры из редактора в программу можно с помощью кнопки «Добавить». Если элемент с таким именем уже существует, то будет предложено его заменить. С помощью кнопки «Удалить» удаляется элемент из программы.

Имена параметров диэлектрических функции материалов, перенесенные из редактора параметров, отображаются в таблице в правом нижнем углу главного

окна программы (рисунок 3.9). В колонке «Lam (A)» отображается в ангстремах длина неупругого свободного пробега электронов в соответствующем материале, в колонке «V» задается пользователем объемная концентрация материала (для расчетов сечения неупругого рассеяния композитных структур). Сумма долей элементов должна быть равна единице.

Структура, для которой рассчитывается сечение неупругого рассеяния, моделируется с помощью этой таблицы и кнопок «Верхний слой» и «Нижний слой» главного окна программы. В таблице ставится галочка напротив элемента, который выбирается в качестве пленки (нажатием на кнопку «Верхний слой») либо в качестве подложки (нажатием на кнопку «Нижний слой»). Если распределение элементов в промежуточном слое является функциональной зависимостью от материалов пленки и подложки (линейным или экспоненциальным), то расчет сечения неупругого рассеяния электронов для соответствующего распределения элементов в промежуточном слое осуществляется нажатием одной из кнопок в главном окне программы «LK3lay (ω , d, dm, Ls, Ld) линейное распределение» или «LK3lay (ω , d, dm, Ls, Ld) эксп. распределение». В этих случаях содержание материалов изменяется соответственно по линейному закону или экспоненте, так, чтобы на границе пленка-промежуточный слой объемная доля материала пленки была равна 1, а на границе промежуточный слой-подложка 0. При этом содержание материала подложки также изменяется по соответствующему закону, но в обратном порядке.

E, eV	Lam, A	
100	5,31	
150	6,46	
200	7,62	
250	8,75	
300	9,87	
350	10,96	
400	12,03	
450	13,08	
500	14,12	
600	16,15	
700	18,14	
800	20,08	
900	21,99	
1000	23,86	
1200	27,54	
1400	31,12	

Рисунок 3.8 Таблица зависимости длины неупругого свободного пробега электронов от энергии

<input type="checkbox"/>	Название	Lam (Å)	ν
<input type="checkbox"/>	Si_Y	0	1
<input checked="" type="checkbox"/>	Cu_Y	0	1
<input type="checkbox"/>	Fe_Y	0	1
<input checked="" type="checkbox"/>	Pd_Y	0	1
<input type="checkbox"/>	Ti_Y	0	1
<input type="checkbox"/>	SiO2_Y	0	1

Рисунок 3.9. Таблица для задания относительных концентраций материалов пленки и подложки в интерфейсе

программы. Нажатием кнопки «Обычный» рассчитывается сечение для сплошной пленки. Если выбран способ расчета «Островки», то предполагается, что пленка представлена в виде островков со степенью покрытия, заданной пользователем. Высота островков задается толщиной пленки.

Результаты расчетов отображаются на графике. На одном графике может отображаться любое количество кривых. С помощью технологии MDI возможно создание произвольного числа графиков.

Помимо зависимости сечения неупругого рассеяния электронов от потери энергии $\hbar\omega$, отображаемой в графической части главного окна программы, имеется возможность отображать также зависимости максимумов кривых $\lambda K(\hbar\omega)$ от энергии первичных электронов. Для этого нужно поставить галочку в поле «LKmax(E)» и нажать на кнопку, соответствующую выбранной модели расчета. В

Кнопка «LK3lay (ω , d, dm, Ls, Ld) постоянное распределение» используется для расчета сечения неупругого рассеяния электронов в трехслойной структуре, в которой в промежуточном слое независимо от глубины материалы пленки и подложки смешаны в постоянных пропорциях. Доли материала пленки и подложки в этом случае задаются в колонке «V» таблицы на рисунке 3.9.

Для расчета сечения неупругого рассеяния электронов в структуре с островковой пленкой используется группа выбора «Способ расчета», расположенная в левом нижнем углу главного окна

появившемся окне нужно выбрать энергии первичных электронов, для которых будет построена зависимость.

Программа MLCS позволяет также выполнять расчеты для частных случаев трехслойной структуры. Для этих целей в центральной части главного окна программы служат дополнительные кнопки: «LK2lay (ω , d, Ls, Ld)» - расчет в двухслойной структуре пленка-подложка без промежуточного слоя; «LK (ω , L)» – в однородном материале; $LKvol(\omega)$ – расчет вклада в сечение неупругого рассеяния электронов от объемных потерь; $Keff(\omega, x)$ – дифференциальное сечение неупругого рассеяния электрона, прошедшего путь x внутри твердого тела, т.е. достигшего глубины $x/2$ (выражение (1.81) главы 1).

3.4. Компьютерная программа для расчета из экспериментальных спектров параметров осцилляторов диэлектрической функции

Для моделирования сечения неупругого рассеяния электронов в твердом теле необходимо знать параметры осцилляторов диэлектрической функции в представлении Друде-Линдхарда. В литературе приведены эти параметры для многих материалов, определенные из оптических данных или из экспериментов по потерям энергии электронов [1,16,71,79]. Однако, параметры определены для ограниченного количества материалов, а для тех материалов, параметры которых определены, в различных работах существуют расхождения в значениях параметров для одного и того же материала. Зачастую взятые из литературы параметры диэлектрической функции плохо воспроизводят сечение неупругого рассеяния, полученное из эксперимента. В связи с этим необходимо иметь возможность определения параметров диэлектрической функции из экспериментальных данных спектров потерь энергии отраженных электронов для «эталонных» материалов, составляющих слоистую или композитную структуру.

Для этой цели была разработана и отлажена компьютерная программа «Fit_A γ ω ». В случае обратной параметризации диэлектрической функции

(выражение 3.4) параметры ω_i приобретают смысл положений пиков потерь в спектрах сечения неупругого рассеяния, и могут быть определены из этих спектров. В связи с этим программа рассчитывает параметры диэлектрической проницаемости именно для обратной параметризации диэлектрической функции.

На рисунке 3.10 представлена блок-схема разработанной программы «Fit_ $A\gamma\omega$ ». В верхней части рисунка представлены параметры, которые необходимо ввести пользователю; в центре – процесс вычислений, внизу – результат расчетов.

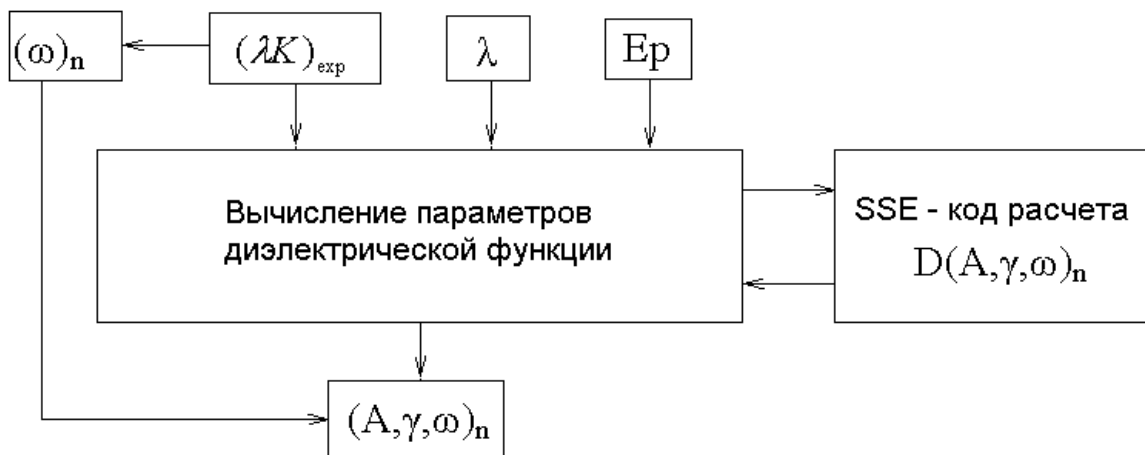


Рисунок 3.10 Блок-схема программы “Fit_ $A\gamma\omega$ ”

Для расчета параметров диэлектрической функции материала в программу необходимо ввести определенную из эксперимента зависимость произведения сечения неупругого рассеяния и длины неупругого свободного пробега электронов в данном материале от энергии потерь $(K\lambda(\hbar\omega))$. Указанная зависимость загружается из файла и выводится на экран в виде графика (рисунок 3.11). Кроме экспериментального сечения необходимо ввести энергию первичных электронов, при которой было получено данное сечение и длину неупругого свободного пробега электронов в материале.

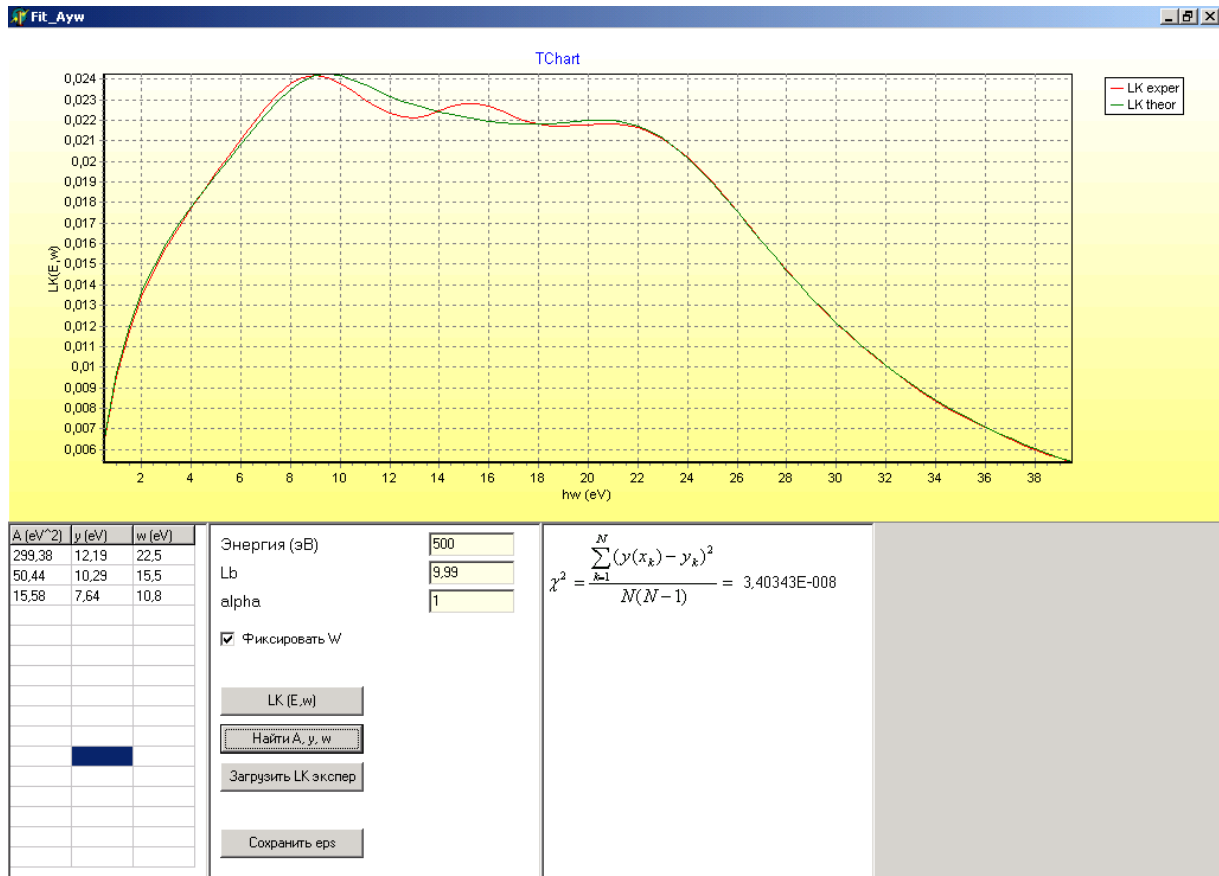


Рисунок 3.11. Главное окно программы “Fit_ Aγω”

Расчет параметров диэлектрической проницаемости сводится к минимизации функции $D(A, \gamma, \omega)_n = \sum [K_m(\omega_i) - K_i(\omega_i)]^2$, где $K_m(\omega_i)$ – модельное сечение неупругого рассеяния (рассчитывается согласно модели Юберо-Тоугаарда), ω_i и $K_i(\omega_i)$ – массивы с экспериментальными значениями потерь энергии и соответствующими им значениями сечения неупругого рассеяния. Индекс n на рисунке 3.10 обозначает тот факт, что модель Друде предполагает наличие нескольких сортов осцилляторов, каждому из которых соответствует свой набор параметров (A, γ, ω) , т.е. запись $(A, \gamma, \omega)_n$ обозначает 3 массива, каждый из которых имеет размер n . Проблема минимизации состоит в том, что данная функция сложным образом зависит от параметров $(A, \gamma, \omega)_n$ и функцию $D(A, \gamma, \omega)_n$ необходимо минимизировать по большому числу параметров ($3n$).

Задачу расчета параметров диэлектрической функции облегчает тот факт, что, согласно модели Линдхарда, сечение неупругого рассеяния электронов представляет собой суперпозицию пиков. Причем положения всех пиков в случае

обратной параметризации диэлектрической функции определяются параметрами $(\omega)_n$. Поэтому число параметров n , а также значения параметров $(\omega)_n$ могут быть заранее определены по виду экспериментального сечения и введены в таблицу, представленную в левом нижнем углу на рисунке 3.11.

Алгоритм расчета диэлектрической проницаемости, т.е. определения наилучших значений $(A, \gamma, \omega)_n$ состоит в минимизации функции $D(A, \gamma, \omega)_n$ по каждой отдельной переменной $(A, \gamma)_n$. Параметры $(\omega)_n$ вводятся пользователем и являются фиксированными. Для нахождения $(A, \gamma)_n$ в программе «Fit_A γ ω » выполняются следующие операции:

1. Определяется начальное приближение для параметров $(A, \gamma)_n$. Если они были введены пользователем, то берутся именно эти значения, иначе – в качестве нулевого приближения выбираются значения, лежащие в центре диапазона возможных значений $(A, \gamma)_n$. Для параметра A_i этот интервал равен $[0 \dots \omega_i^2]$, для γ_i интервал равен $[0 \dots \omega_i]$. Такие диапазоны возможных значений выбраны, исходя из правила сумм для параметров диэлектрической функции. Каждый параметр A_i ($i = 1..n$) варьируется в интервале своих возможных значений. Находится то значение A_i , при котором функция $D(A, \gamma, \omega)_n$ будет минимальной. То же самое осуществляется для каждого γ_i . Предполагается, что полученные на этом шаге значения параметров $(A, \gamma)_n$ лежат в окрестности главного минимума функции $D(A, \gamma, \omega)_n$.

2. Осуществляется дальнейшее уточнение параметров $(A, \gamma)_n$. Для этого каждый параметр A_i и γ_i варьируется в небольшом интервале вокруг значений, найденных в пункте 2.

3. Расчеты в соответствии с пунктом 2 повторяются несколько раз. Причем, каждый раз происходит уменьшение интервала изменения параметров.

Полученные в результате расчетов параметры могут быть сохранены в текстовый файл.

Данный алгоритм предполагает очень частое вычисление значений функций $D(A, \gamma, \omega)_n$. Каждый раз при вычислении функции $D(A, \gamma, \omega)_n$ требуется вычислить большое количество значений модельного сечения неупругого рассеяния, которые

рассчитываются с помощью численного интегрирования. Поэтому для ускорения расчетов функция $D(A, \gamma, \omega)_n$ была реализована с помощью SSE – инструкций. Эти инструкции были введены в процессоры Intel, начиная с Pentium III, и предназначены для 2D/3D графики, обработки изображений, распознавания звука, работы с видео. Они также могут использоваться для научных расчетов. Преимущество SSE над инструкциями арифметического сопроцессора (с которыми оперирует любой язык программирования) состоит в том, что они параллельно могут выполнять арифметические операции сразу над четырьмя парами вещественных чисел. При правильном использовании SSE может дать реальный выигрыш в скорости (порядка 4 раз), что необходимо во время затратных вычислительных алгоритмах. Функция $D(A, \gamma, \omega)_n$ была реализована в среде MS Visual C++ 7.0 и помещена внутрь динамической библиотеки, которая подключена к программе «Fit_A $\gamma\omega$ ». Чтобы программа не доставляла неудобств пользователю, расчет сечения вынесен в отдельный поток. Так как поток имеет наивысший приоритет (TP_TIMECRITICAL), то расчет выполняется максимально быстро.

Программа имеет следующие системные требования: процессор Intel Pentium IV или AMD (с поддержкой SSE3); операционная система на базе Windows NT.

3.5. Компьютерная программа моделирования сечения неупругого рассеяния электронов в многослойной структуре с различным соотношением концентраций составляющих материалов

Несмотря на успешное применение программы MLCS для исследования композитных структур, тонких пленок Fe и SiO₂ на кремниевых подложках [A7, A8, A12, A13], в программе оставались существенные минусы: невозможность смешивания более двух элементов, задание только 3 слоев, жестко запрограммированные модели смешивания (пользователь не мог сам ввести дополнительную модель смешивания без модификации программы),

использование двойного численного интегрирования для расчета вклада промежуточного слоя сказывалось на времени расчетов.

Эти недостатки были преодолены в последней версии программы MLCS7. В этой программе реализована возможность расчета сечения неупругого рассеяния в структурах, состоящих из произвольного числа слоев, в каждом из которых может быть произвольное распределение компонентов.

Сечение неупругого рассеяния в такой структуре:

$$\lambda K_{sc}(E, \hbar\omega) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{n_i} \frac{V_j}{\lambda_i} \int_{d_i}^{d_i+D_i} x \exp(-x/\lambda_i) K_{eff}(E, \omega, x, \varepsilon_j) dx, \quad (3.11)$$

где суммирование по i идет по слоям ($i = 1$ для самого верхнего слоя и $i = n$ для самого нижнего слоя, т.е. подложки). Суммирование по j идет по материалам компонентов отдельного слоя. V_j - объемная доля компонента j . Нижний предел интегрирования d_i соответствует удвоенному расстоянию от поверхности структуры до начала i -го слоя ($d_0=0$), верхний предел интегрирования равен $d_i + D_i$, где D_i – удвоенная толщина i -го слоя (D_n равно бесконечности).

Задавая в соотношении (3.11) необходимое число тонких слоев с определенным изменением концентраций от слоя к слою можно получить теоретическое значение сечения неупругого рассеяния в многослойной структуре, имеющей определенный глубинный профиль концентраций компонентов.

Программная реализация этого алгоритма расчетов аналогична предыдущим реализациям программ для слоистых структур, только в данном случае нет привязки к числу слоев, и сечение неупругого рассеяния электронов может быть задано суммой произвольного количества численных интегралов, число которых соответствует числу слоев в моделируемой структуре.

На рисунке 3.12 приведена структурная схема программы MLCS7.

Для расчетов необходимо задать число слоев структуры, количество элементов и объемные доли каждого элемента в каждом слое, толщину каждого слоя, параметры диэлектрических функций и длину свободного неупругого пробега электронов для каждого элемента.

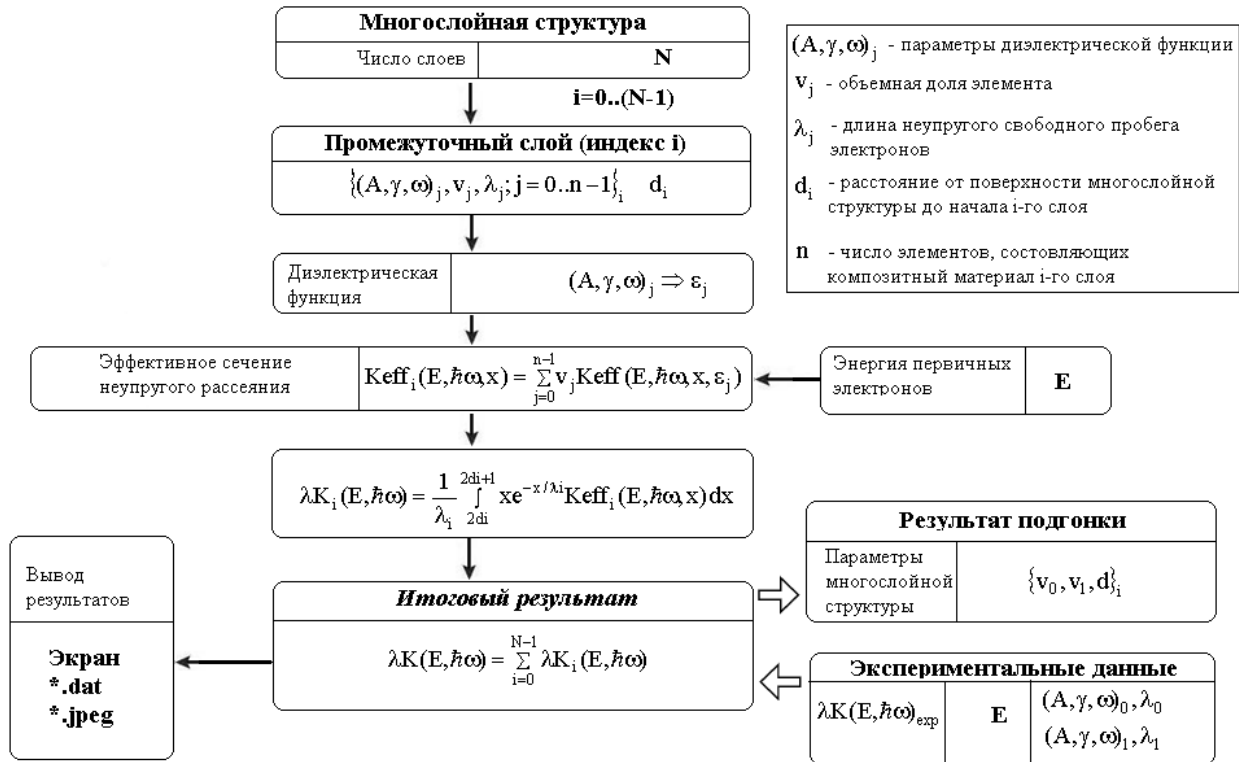


Рисунок 3.12. Структурная схема программы MLCS7

При заданной энергии первичных электронов E рассчитываются диэлектрические функции каждого элемента. Затем, с использованием рассчитанных диэлектрических функций, а также, используя энергию первичных электронов и длины неупругого свободного пробега электронов, в программе рассчитывается с заданным шагом и в заданном диапазоне эффективное сечение неупругого рассеяния электронов в каждом отдельном i -ом слое как функция потери энергии электронов. Итоговое сечение неупругого рассеяния в многослойной структуре определяется суммой интегралов эффективных сечений отдельных слоев. Пределы интегрирования определяются расстояниями от поверхности до начала и конца отдельного слоя, которые рассчитываются по заданным значениям толщины каждого слоя.

Результаты могут быть выведены на экран, затем сохранены в текстовом файле для дальнейшей обработки.

Многослойная структура задается пользователем в главном окне программы (рисунок 3.13). Кнопками «+» и «-» соответственно добавляются и удаляются слои. Можно добавлять произвольное количество слоев. Самый нижний слой

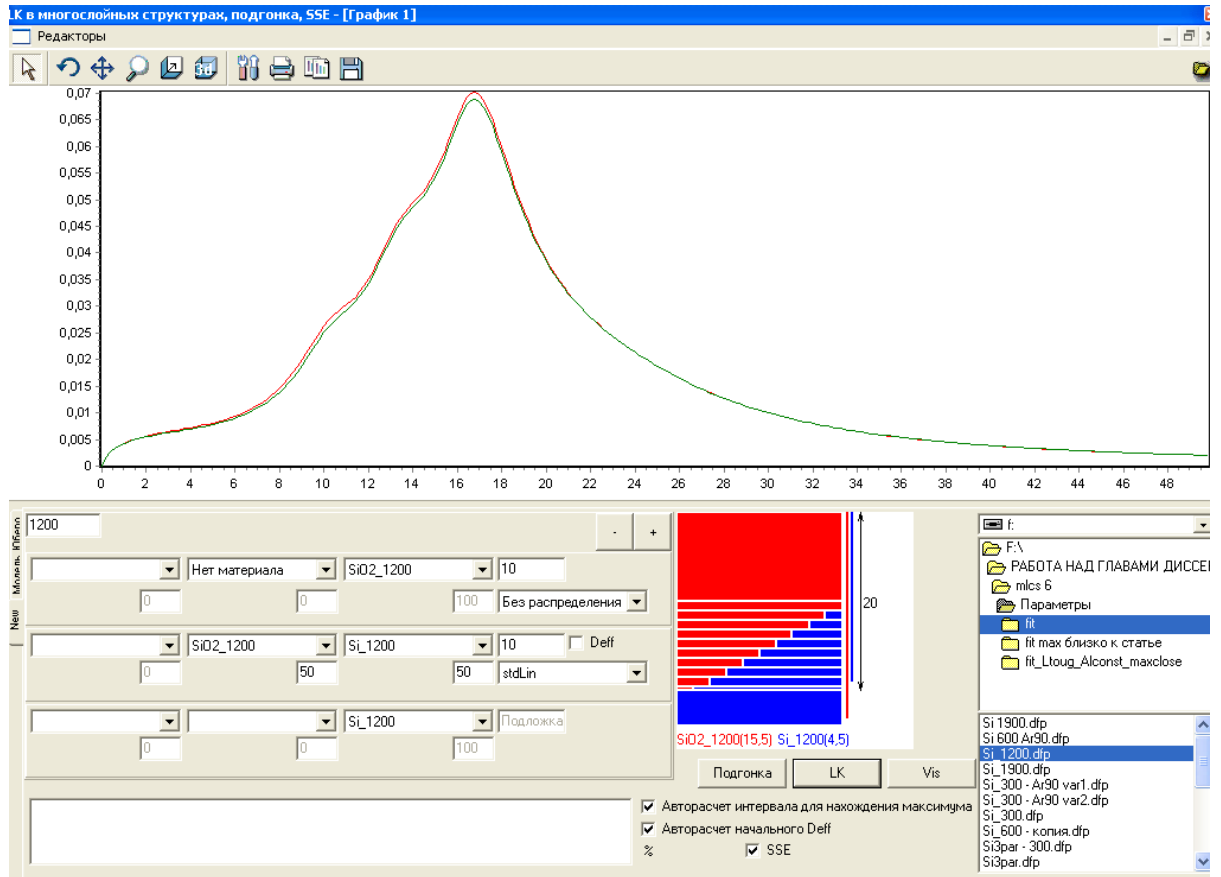


Рисунок 3.13. Главное окно программы MLCS7

является подложкой. В каждом отдельном слое можно задавать до трех компонентов. Компоненты задаются путем выбора в выпадающем списке ранее добавленного в программу материала по его имени. Вводится толщина слоя и объемные доли компонентов (в случае композитного слоя). Для двухкомпонентных структур предусмотрен контроль равенства суммы объемных долей единице.

Если в слое только два компонента, то можно задать их распределение по глубине слоя. Сами распределения могут быть введены и сохранены в текстовый файл в виде зависимости объемной доли одного из компонентов от относительной толщины отдельного слоя. В самом нижнем слое, т.е. подложке, задание

распределения не предусмотрено, т.к. толщина подложки предполагается бесконечной. Использование распределений реализовано через деление отдельного слоя на подслои, в каждом из которых свое соотношение объемных долей компонентов.

Для контроля правильности задания структуры можно сделать ее примитивную визуализацию, нажав на кнопку «Vis».

На отдельной вкладке в программе задаются параметры расчета: точность интегрирования, интервал, шаг построения графика. Программа MLCS7 является дальнейшим развитием программ по моделированию сечения неупругого рассеяния, поэтому в ней можно получать результаты программ предыдущих версий. Получаемые в результате расчетов значения сечения неупругого рассеяния отображаются на графике. На одном графике может отображаться любое количество кривых.

Выводы к главе 3

Разработан и отлажен пакет компьютерных программ моделирования сечения неупругого рассеяния отраженных электронов в рамках теории диэлектрического отклика. В основу расчетов положена модель Юберо-Тоугаарда взаимодействия электрона с твердым телом, пересекающего границу раздела твердое тело-вакуум по нормали, теряющего энергию при неупругом рассеянии на некотором расстоянии от поверхности и возвращающегося по той же траектории в вакуум. Расчеты Юберо-Тоугаарда были проведены для полубесконечной среды с известной диэлектрической функцией. В данной работе эта модель была развита для структур пленка-подложка из материалов с разными диэлектрическими функциями, композитных структур материалов с разными объемными долями, трехслойных структур пленка-интерфейс-подложка. В наиболее общем случае пакет программ позволяет моделировать сечение неупругого рассеяния электронов в многослойной структуре с произвольным

количеством слоев произвольной толщины, в каждом из которых может варьироваться состав.

Разработана и отлажена также компьютерная программа определения параметров Друде-Линдхарда диэлектрических функций эталонных материалов композитной или слоистой структуры.

Данный пакет программ позволяет для количественного анализа спектров потерь энергии отраженных электронов применять новые методики определения элементного состава, толщины пленки на подложке с другими диэлектрическими параметрами, распределения элементов по толщине слоистой структуры путем сравнения модельных и экспериментальных спектров сечения неупругого рассеяния электронов.

Этот подход апробирован при исследовании тонких пленок диоксида кремния и на кремниевых подложках и структур Fe/Si [A12,A13,A17,A19].

ГЛАВА 4. СПЕКТРОСКОПИЯ СЕЧЕНИЯ НЕУПРУГОГО РАССЕЙЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В СТРУКТУРАХ $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ И $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$

В данной главе приведены результаты исследований слоистых структур диоксида кремния на кремниевых подложках различной кристаллографической ориентации.

Представлен детальный анализ СХПЭЭ и спектров сечения неупругого рассеяния электронов в кремниевых подложках и толстых слоях диоксида кремния. Приведены результаты моделирования спектров сечения неупругого рассеяния электронов пленок SiO_2 различной толщины на кремниевых подложках. Предложена и обоснована методика послойного анализа слоистых структур SiO_2/Si .

Формирование слоя диоксида кремния является важным этапом предэпитаксиальной подготовки кремниевых подложек [39,91-96], сочетающей предварительную химическую очистку поверхности кремниевой пластины, ее окисление и последующую термическую очистку в сверхвысоковакуумной технологической камере. В последние годы широкое применение в интегральной микроэлектронике получили структуры металл-диэлектрик-полупроводник (МДП-структуры), значительная часть из которых реализуется на структуре металл-оксид-полупроводник (МОП-структуры) [97,98]. В этих приборах диоксид кремния используется как пассивный элемент, обладающий высокими диэлектрическими свойствами. Недавно [99,100] были продемонстрированы переключатели и устройства памяти, в которых основными активными элементами являются оксид [99] и диоксид [100] кремния. Такие структуры

являются перспективными для изготовления на их основе элементов памяти с высокой плотностью записи информации.

4.1. Получение и характеристика экспериментальных спектров

В качестве образцов для исследования спектров потерь энергии отраженных электронов в кремнии использовались промышленные подложки различной кристаллографической ориентации Si(100) и Si(111) и разного типа легирования. Исследованы также монокристаллические слои кремния, полученные в процессе автоэпитаксии в технологической установке МЛЭ «Катунь». Перед регистрацией спектров образцы очищались в измерительной камере сверхвысоковакуумного спектрометра SPECS для удаления углеродосодержащих поверхностных примесей, а также поверхностного оксидного слоя травлением ионами аргона (ускоряющее напряжение 2.5 кВ, ионный ток 15 мкА). Полнота удаления кислорода и загрязнений контролировалась по рентгеновским фотоэлектронным спектрам и Оже-электронным спектрам. Содержание этих примесей не превышало 2÷3 атомных процентов.

На рисунке 4.1а представлен фотоэлектронный спектр линии Si2p кремниевой подложки Si(100). Для возбуждения фотоэлектронных спектров использовались фотоны Mg K_{α} линии с энергией 1253.6 эВ. Энергетическое положение фотоэлектронного пика кремния соответствует чистому кремнию. На спектре отсутствует также вклад в фотоэлектронный спектр от SiO₂.

Характеризация эталонных образцов Si осуществлялась также по Оже-электронным спектрам валентной полосы L_{VV} , весьма чувствительной к окислению кремния. Оже-электронные спектры регистрировались в интегральном виде при энергии первичных электронов 3000 эВ. Затем они, после численного интегрирования, были представлены в принятом в электронной оже-спектроскопии дифференциальном виде (рисунок 4.1б). Форма оже-спектра и энергетическое положение пика L_{VV} - оже-перехода равное приблизительно 92 эВ

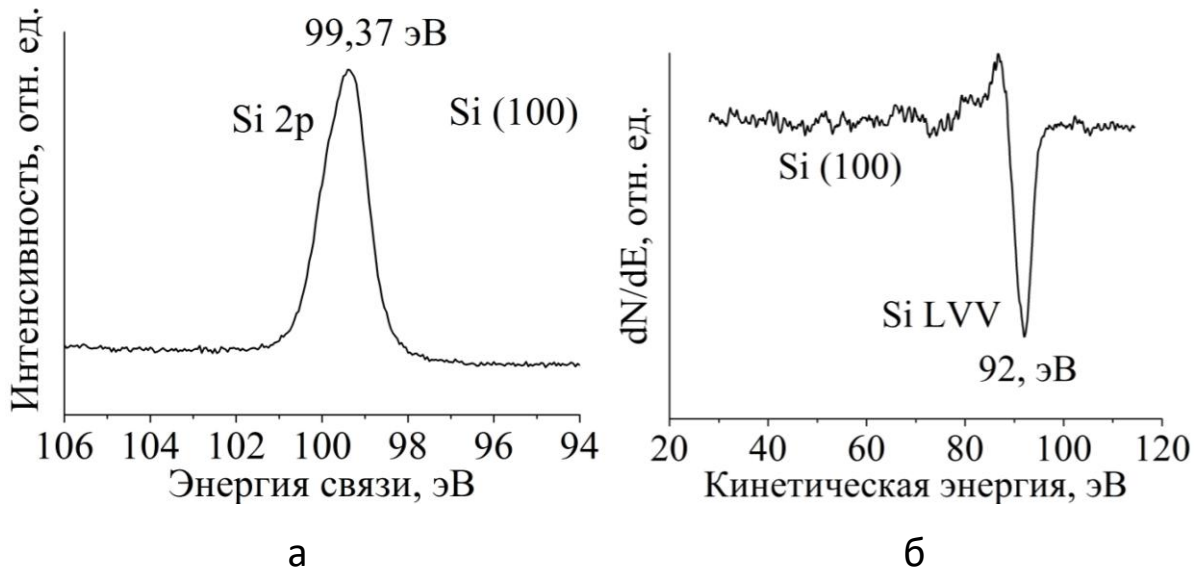


Рисунок 4.1. Фотоэлектронный а) и Оже-электронный б) спектры кремния

также свидетельствуют об отсутствии в поверхностном слое образца диоксида кремния и углеродосодержащих примесей.

Спектры потерь энергии отраженных электронов регистрировались при энергии первичных электронов 300, 600, 1200, 1900 и 3000 эВ в интервале энергий 150 эВ и шагом 0.1 эВ. Для анализа использовались усредненные спектры потерь, полученные с разных участков на поверхности образца или на разной глубине в результате последовательного ионного травления ионами аргона. Для сравнения спектров потерь, полученных при разных энергиях первичных электронов, они предварительно нормировались на упругий пик. Наблюдается достаточно хорошая однородность образца по спектрам потерь энергии отраженных электронов.

На рисунке 4.2 приведены спектры потерь энергии отраженных электронов образца Si(111), полученные при разных энергиях первичных электронов. Вертикальной линией ν обозначено положение пика потерь на возбуждение объемного плазмона, которая по усредненным результатам пяти измерений при разных энергиях первичных электронов составляет 16.9 эВ со

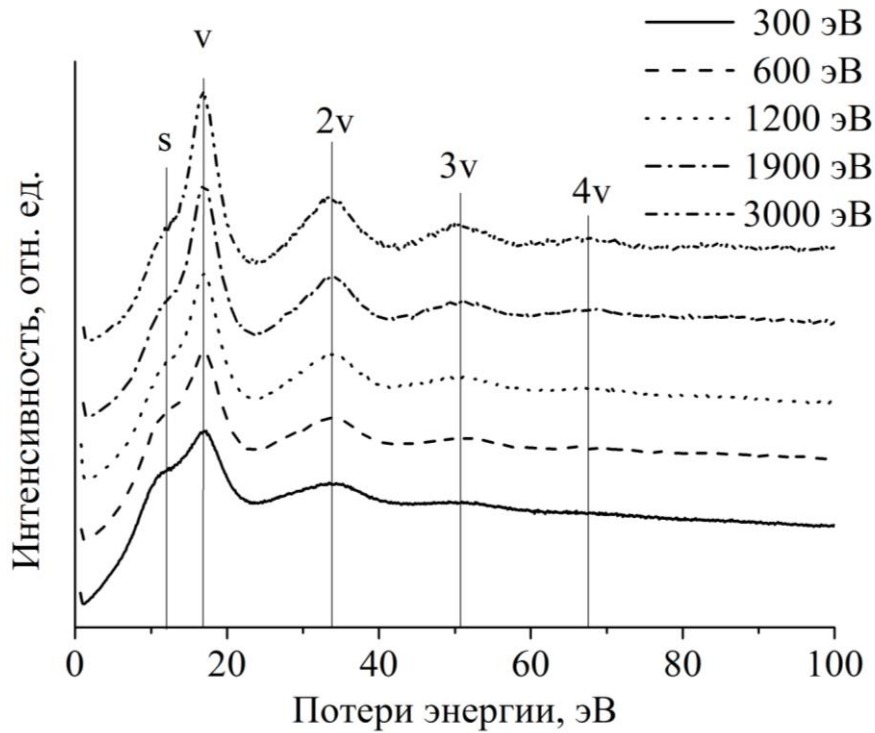


Рисунок 4.2. Спектры потерь энергии отраженных электронов Si(111) при разных энергиях первичных электронов

среднеквадратичным отклонением менее 0,1 эВ, что хорошо согласуется с многочисленными литературными данными [101]. 2v, 3v и 4v обозначены пики потерь на возбуждение соответственно двукратных, трехкратных и четырехкратных объемных плазмонов. Особенность на низкоэнергетической стороне наиболее интенсивного пика объемного плазмона, обозначенная s, соответствует потерям на возбуждение поверхностного плазмона, энергия которого приблизительно в $\sqrt{2}$ меньше энергии объемного плазмона. Поверхностная природа этой особенности подтверждается также относительным увеличением ее интенсивности с уменьшением энергии первичных электронов и, следовательно, глубиной выходы анализируемых электронов.

Из характерных особенностей зависимостей от энергии спектров потерь энергии отраженных электронов в кремнии следует отметить существенное возрастание фона неупругих электронов с уменьшением энергии первичных электронов, а также относительное увеличение интенсивностей потерь на возбуждение плазменных колебаний в образце с увеличением энергии первичных

электронов. Вследствие этого растет число наблюдаемых пиков плазмонов при увеличении энергии первичных электронов от 300 до 3000 эВ.

Более детальную картину дает представление спектров потерь энергии отраженных электронов в дифференциальном виде dN/dT , где N – число электронов, потерявших энергию T (рисунок 4.3). Дифференцирование спектра в большей степени удаляет фон бесструктурно рассеянных неупругих электронов и выделяет особенности неразрешенных по энергии интегральных спектров. Положения максимумов пиков потерь, выраженные в электронвольтах и соответствующие в дифференциальном спектре нулю производной, представлены на рисунке цифрами. В дифференциальном спектре достаточно уверенно определяется положение поверхностного пика 10,86 эВ. Проведенное нами компьютерное моделирование неразрешенных по энергии пиков, представленных в гауссовой форме, показало, что наиболее близкое значение максимума пика, представляющего особенность на основном пике, соответствует среднему значению производной этого пика по потерям энергии, как это показано на рисунке 4.3. Результаты определения максимумов пиков потерь из интегральных

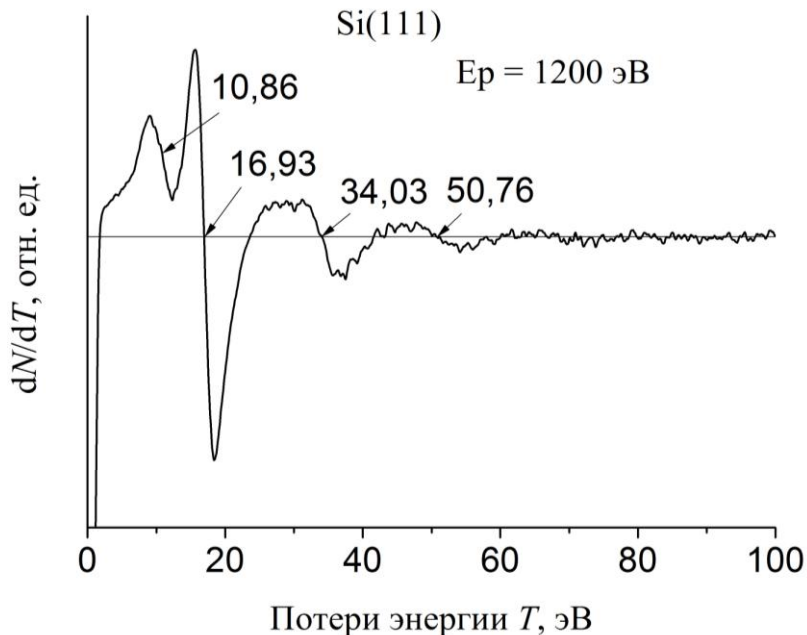


Рисунок 4.3. Дифференциальный спектр потерь энергии отраженных электронов Si(111) при энергии первичных электронов 1200 эВ

и дифференциальных спектров для исследуемого образца Si(111) при всех энергиях первичных электронов представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Энергии потерь для интегральных и дифференциальных спектров Si(111)

Пики потерь	Энергия, эВ					Среднее
	300	600	1200	1900	3000	
Интегральные спектры						
V	17.03	16.97	16.90	16.99	16.71	16.92±0.13
2V	33.74	34.07	33.91	33.77	33.64	16.91±0.09
3V	-	-	50.61	50.51	50.16	16.81±0.08
4V	-	-	-	-	67.84	16.96
Среднее						16.90±0.06
Дифференциальные спектры						
S	10.47	10.58	10.86	10.85	10.68	10.69±0.17
V	16.95	16.90	16.93	16.95	16.88	16.92±0.03
2V	34.21	33.91	34.03	33.81	33.71	16.96±0.10
3V	51.26	50.64	50.76	50.76	50.31	16.92±0.12
4V	-	-	-	68.15	68.06	17.03±0.14
Среднее*						16.96±0.05

* - только для объемных пиков потерь.

Поскольку зависимости энергий пиков потерь от энергии первичных электронов в пределах статистической погрешности не обнаружено, то в последней колонке таблицы представлены результаты вычислений средних значений энергий потерь каждого пика по всем энергиям первичных электронов с учетом кратности потерь. Здесь же приведено среднеквадратичное отклонение от среднего значения измеряемой величины. В последней строке таблицы для каждого из способов регистрации спектров приведено среднее значение потерь энергии на возбуждение объемного плазмона, вычисленное по пикам однократных и кратных потерь. Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что для интегральных и дифференциальных спектров потерь энергии

отраженных электронов значения энергий пиков потерь объемных и поверхностных возбуждений, согласуются между собой в пределах статистической погрешности и хорошо согласуются с литературными данными.

Аналогичные результаты были получены нами ранее при исследовании процесса термической очистки кремниевых пластин в сверхвысоковакуумной камере комплекса аппаратуры для исследования вторично-эмиссионных свойств поверхности твердых тел [A1]. Регистрация спектров в этом случае осуществлялась *in situ* как в интегральном, так и в дифференциальном виде с использованием анализатора энергии электронов задерживающего поля. Дифференцирование спектров проводилось электрическим дифференцированием кривой задержки вторичных электронов.

Эталонный образец диоксида кремния приготавливался на кремниевой подложке Si(100) КДБ-7.5 термическим окислением в атмосфере сухого кислорода при температуре приблизительно 1000 °С в течение 1 часа. Толщина

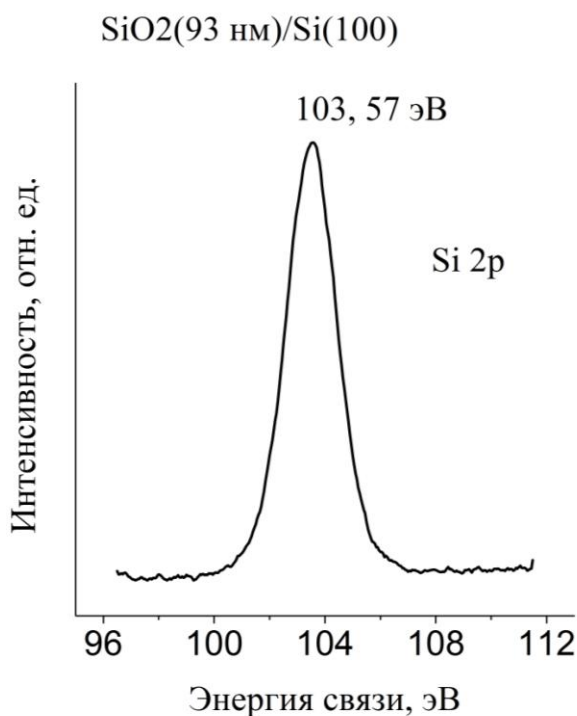


Рисунок 4.4. Фотоэлектронный Si 2p спектр образца SiO₂(93 нм)/Si(100)

образовавшегося слоя SiO₂ после этой обработки составляла по данным эллипсометрических измерений [102] приблизительно 93 нм, что намного превосходит глубину анализа при максимальной энергии первичных электронов. Химическое состояние и наличие углеродосодержащих примесей образца SiO₂(93 нм)/Si(100) также контролировались методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рисунок 4.4) и электронной Оже-спектроскопии (рисунок 4.5).

Химический сдвиг фотоэлектронной линии Si2p в исследуемом образце в сравнении с чистым кремнием (рисунок 4.1а), составляющий приблизительно 4.2 эВ соответствует диоксиду кремния. Не наблюдается в фотоэлектронном спектре линии чистого Si. Форма и энергетическое положение оже-электронной линии SiLVV также существенно отличается от соответствующей линии для чистого кремния (рисунок 4.1б) и соответствует эталонным спектрам диоксида кремния [103]. Пик углерода в спектре при энергии 272 эВ сравним с уровнем шумов.

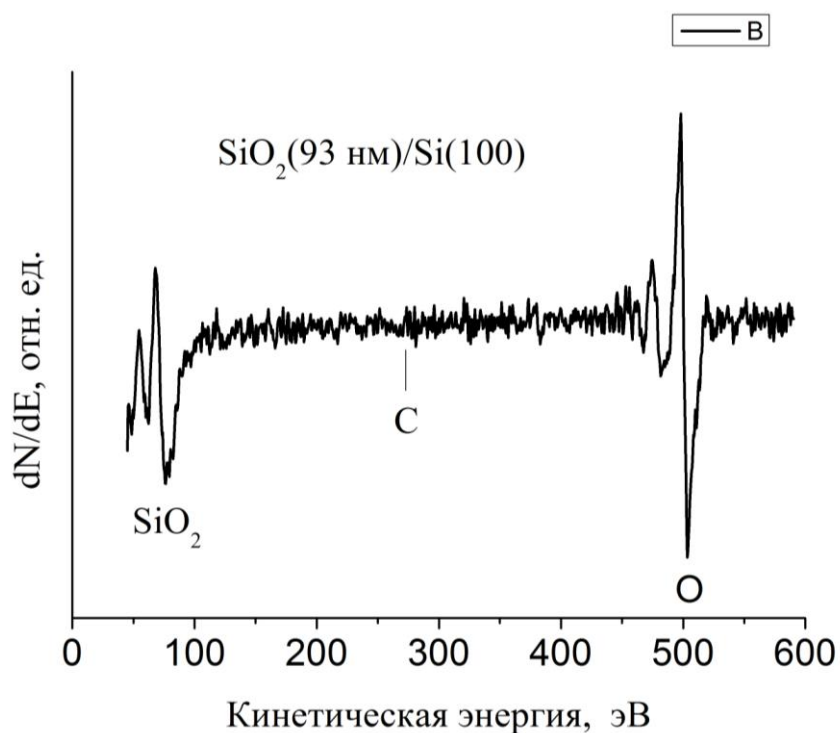


Рисунок 4.5. Оже-электронный спектр образца $SiO_2(93 \text{ нм})/Si(100)$

Спектры характеристических потерь энергии электронов в диоксиде кремния (рисунок 4.6) также имеют существенные отличия от соответствующих спектров в чистом кремнии (рисунок 4.2). В спектрах при разных энергиях первичных электронов преобладает единственный пик, максимум которого незначительно смещается в сторону больших значений энергий потерь с увеличением энергии первичных электронов. Едва заметен при больших энергиях первичных электронов пик кратных потерь, энергия которого приблизительно в

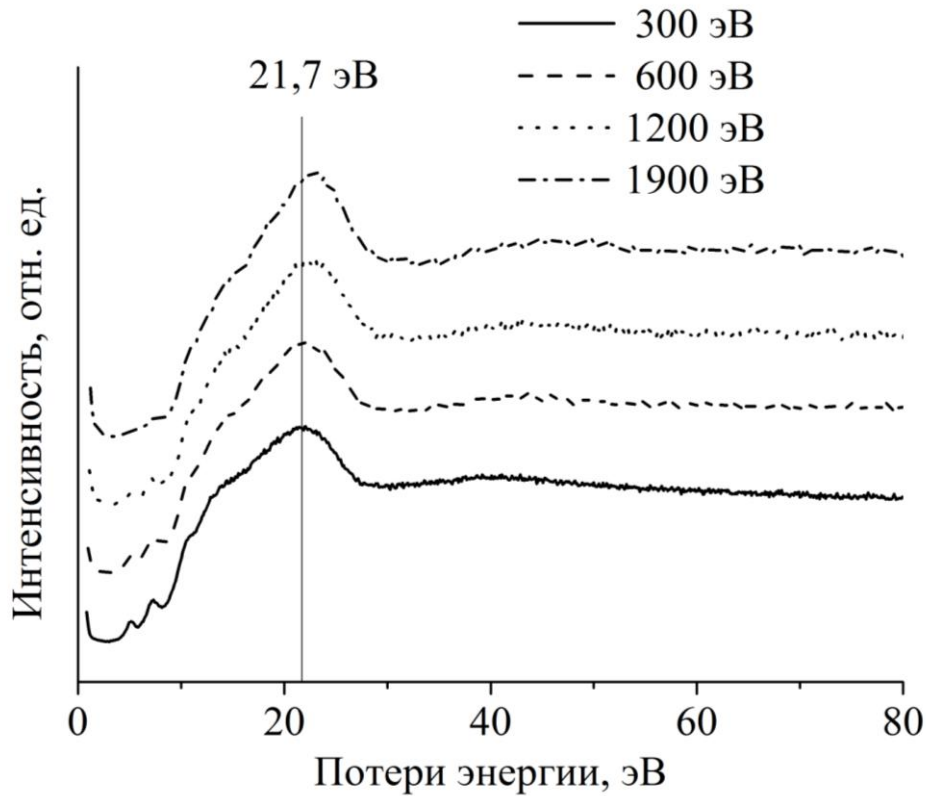


Рисунок 4.6. СХПЭЭ электронов образца SiO₂(93 нм)/Si(100)

два раза больше энергии потерь основного пика. В области низких значений энергий потерь отчетливо видны два пика с энергиями потерь приблизительно 5 и 7 эВ, интенсивность которых постепенно уменьшается с увеличением энергии первичных электронов.

На низкоэнергетической стороне основного пика заметны многочисленные особенности, наличие которых свидетельствует о существовании дополнительных пиков неразрешенных по энергетическим потерям.

Более детально тонкая структура спектров характеристических потерь энергии электронов проявляется после численного дифференцирования экспериментальных спектров (рисунок 4.7). В наших экспериментах в дифференциальных спектрах различимы до шести пиков характеристических потерь энергии электронов. Энергии пиков в интегральных и дифференциальных спектрах диоксида кремния представлены в таблице 4.2.

Сложная структура спектра ХПЭЭ SiO₂ изучалась многими авторами [101,104–107].

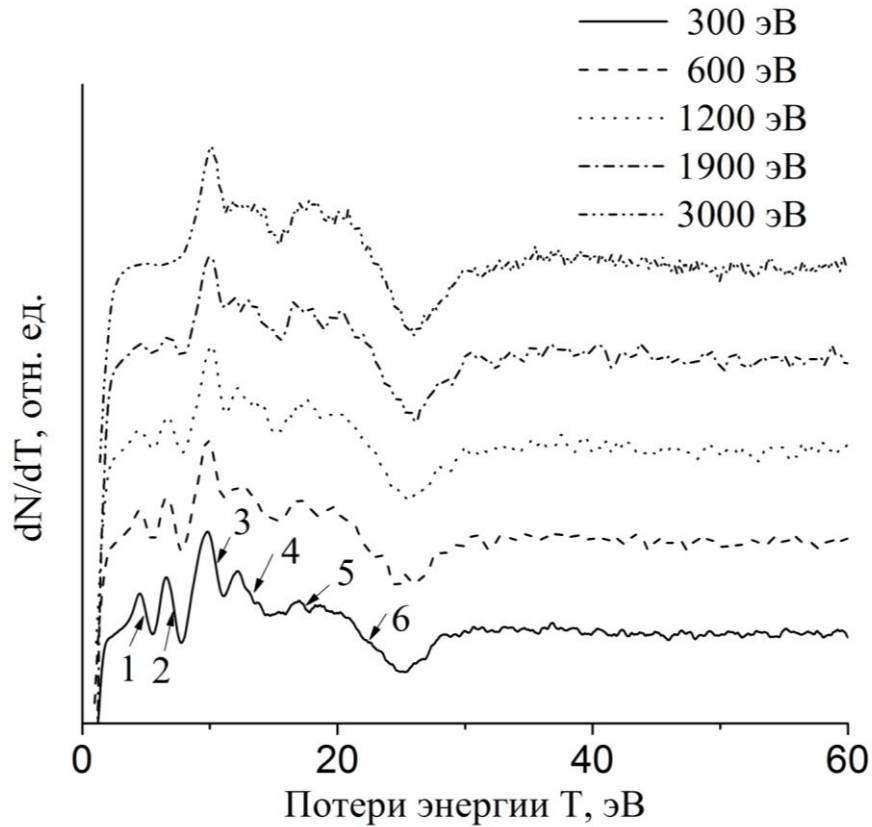


Рисунок 4.7. Дифференциальные спектры диоксида кремния для разных энергий первичных электронов

Типичные значения энергий пиков потерь в диоксиде кремния [4.1, 4.6] 5.2; 6.7 (пики 1 и 2 на рисунке 4.8 и в таблице 4.2); 10.4 (пик 3); 12.7 (в наших экспериментах не наблюдался); 13.8 (пик 4); 17.7 (пик 5); 20.8 (не наблюдался); 22.6 (пик 6); и 28.2 эВ (не наблюдался). Основной пик с энергией 22.6 эВ обычно связывают с возбуждением объемных плазмонов. Пики с энергиями 10.4; 12.7; 13.8; 17.7 и 20.8 эВ обусловлены межзонными переходами. Пики с энергиями 5.2 и 6.7 эВ интерпретируют как переходы с состояний, локализованных на релаксированных Si-Si связях. В наших экспериментах отчетливо прослеживается поверхностная природа потерь, связанных с этими двумя низкоэнергетическими пиками. Полученные нами количественные характеристики спектров потерь энергии отраженных электронов (таблица 4.2) хорошо согласуются с имеющимися литературными данными.

Энергии потерь для интегральных и дифференциальных спектров SiO₂(93 нм)/Si(100)

Пики потерь	Энергия, эВ				
	300	600	1200	1900	3000
Интегральные спектры					
1	5.13	5.18	5.20	5.17	-
2	7.31	7.40	7.50	7.50	-
6	21.72	22.13	22.62	22.96	23.25
Дифференциальные спектры					
1	4.98	4.99	5.03	5.03	-
2	7.11	7.21	7.29	7.29	-
3	10.42	10.49	10.59	10.59	10.68
4	13.14	13.69	13.90	13.99	14.39
5	17.41	17.81	18.14	18.17	18.68
6	21.71	22.01	22.59	22.88	23.12

Для всех пиков потерь за исключением низкоэнергетических пиков 1 и 2 отчетливо прослеживается возрастание энергии потерь с увеличением энергии первичных электронов. Это может быть связано со сдвигом результирующих максимумов образованных наложением неразрешенных по энергии поверхностноподобных и объемноподобных пиков потерь.

4.2. Экспериментальные исследования спектров сечения неупругого рассеяния электронов в эталонных образцах чистого кремния и диоксида кремния

Спектры сечения неупругого рассеяния отраженных электронов ($K\lambda$ -спектры) получены обработкой спектров потерь энергии отраженных электронов с помощью программного пакета QUASESTM XS REELS (глава 2). На рисунке 4.8 приведены результаты для энергии первичных электронов 300, 600, 1200, 1900 и 3000 эВ. В отличие от спектров потерь энергии отраженных электронов, рассмотренных в предыдущем разделе, в которых наблюдаются пики кратных потерь, спектры сечения неупругого рассеяния электронов отражают вероятность

потерь энергии электронами при однократном рассеянии. Другая особенность этих спектров, как уже отмечалось ранее, заключается в том, что произведение дифференциального сечения неупругого рассеяния электронов и средней длины свободного пробега вычисляется в соответствии с алгоритмом Тоугаарда-Чоркендорфа в абсолютных единицах без использования каких-либо подгоночных параметров.

Для больших энергий первичных электронов доминирующим в спектре сечения неупругого рассеяния электронов является пик, связанный с потерями на возбуждение объемного плазмона. Положение этого пика для энергий 1200, 1900 и 3000 эВ практически не зависит от энергии первичных электронов и составляет приблизительно 16.7 эВ. При уменьшении энергии первичных электронов пик, связанный с возбуждением поверхностного плазмона, который при больших энергиях первичных электронов проявляется как небольшая особенность на низкоэнергетической стороне пика объема плазмона, растет и при энергии

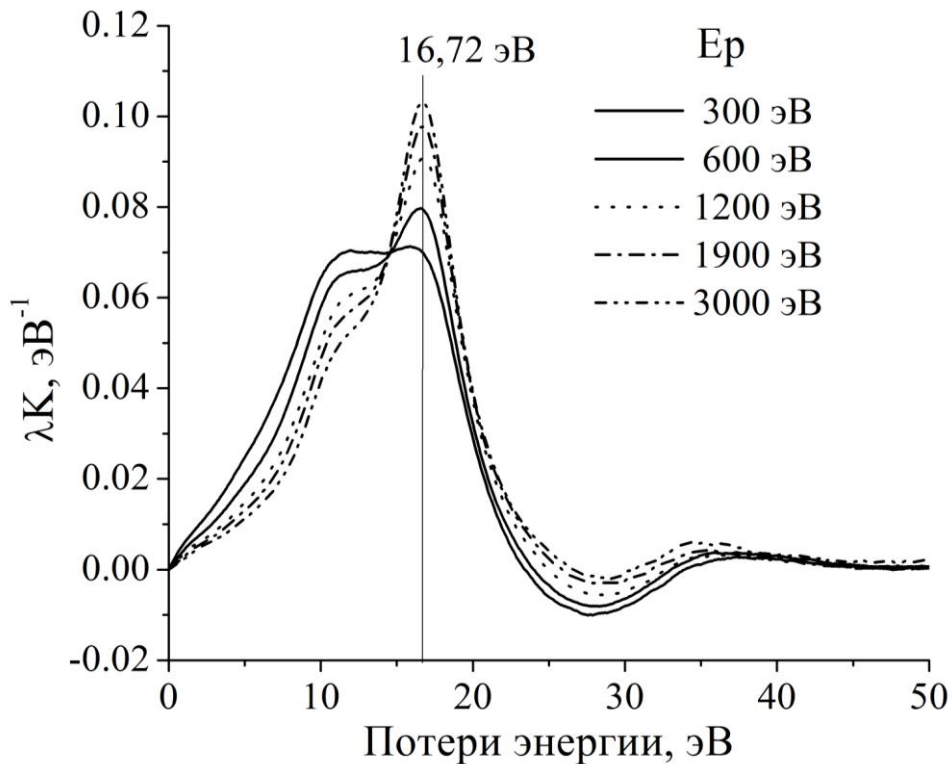


Рисунок 4.8. Спектры сечения неупругого рассеяния электронов для кремния при разных энергиях первичных электронов E_p .

первичных и для 300 эВ интенсивности пиков поверхностного и объемного плазмонов становятся сравнимыми. Возрастанием интенсивности пика поверхностного плазмона может быть объяснено качественное уменьшение энергетического положения результирующего максимума энергетических потерь в спектре сечения неупругого рассеяния электронов в кремнии (рисунок 4.8).

Несмотря на то, что алгоритм Тоугаарда-Чоркендорфа преобразует спектры характеристических потерь отраженных электронов в спектры однократных потерь, в $K\lambda$ -спектрах Si наблюдается небольшой пик при энергии потерь приблизительно равной двукратным потерям на возбуждение объемного плазмона. Природа этого пика, также как и небольшая отрицательная величина $K(T)$, наблюдаемая в области комбинации энергетических потерь на возбуждение объемного и поверхностного плазмонов, подробно обсуждается в работах [52,79] для Al и Si. Хотя двукратное возбуждение объемного плазмона в случае однократного рассеяния возможно, основной вклад в пик двукратного возбуждения объемного плазмона, так же как и нефизическое отрицательное значение сечения рассеяния при энергии потерь, равной сумме потерь на возбуждение объемного и поверхностного плазмонов, авторы, прежде всего, приписывают различиям в теоретической и экспериментальной ситуации. Так, в теоретической модели, образец рассматривался как однородная среда. Было сделано предположение, что в процессе движения электрона в твердом теле вероятность $K(T)$ для потери энергии T на единицу длины пути и на единичный интервал потерь энергии является постоянной функцией T , независимо от фактической глубины под поверхностью твердого тела. Ясно, однако, что вероятность возбуждения поверхностного плазмона уменьшается, а вероятность возбуждения объемного плазмона увеличивается с глубиной. Следовательно, относительные интенсивности различных пиков многократных возбуждений поверхностных и объемных плазмонов будут немного отличаться в реальном образце в сравнении с идеальным образцом с однородным рассеянием, рассмотренным в теоретической модели.

Из сравнения спектров характеристических потерь энергии электронов (рисунок 4.2.) и спектров сечения неупругого рассеяния электронов (рисунок 4.8) можно сделать вывод о том, что вклад поверхностных возбуждений в $K\lambda$ – спектрах заметно выше, чем в спектрах ХПЭЭ. Поскольку в тех и других спектрах интенсивность пиков имеет одну и ту же природу и определяется вероятностью потерь энергии электроном на объемные и поверхностные возбуждения, то различия в спектрах могут быть связаны с влиянием фона неупругих электронов. Если для спектров сечения неупругого рассеяния электронов этот фон в соответствии с алгоритмом Тоугарда вычитается, то пики спектров характеристических потерь энергии электронов регистрируются на достаточно высоком уровне бесструктурного фона, особенно при низких значениях энергии первичных электронов.

Дифференцирование $K\lambda$ -спектров (рисунок 4.9) позволяет уверенно регистрировать не только поверхностный плазмон, обозначенный S на рисунке, но и два дополнительных низкоэнергетических пика А и В, которые на интегральных спектрах не проявляются. Зависимость дифференциальных спектров сечения неупругого рассеяния электронов от энергии первичных электронов представлена на рисунке 4.10).

Значения энергий потерь для интегральных и дифференциальных спектров сечения неупругого рассеяния электронов приведены в таблице 4.3.

Для дифференциальных спектров энергетическое положение объемного и поверхностного плазмона в пределах погрешности измерений не зависит от энергии первичных электронов. То же относится к низкоэнергетическому пику В. Энергия потерь для пика А более чем в два раза увеличивается с возрастанием энергии первичных электронов.

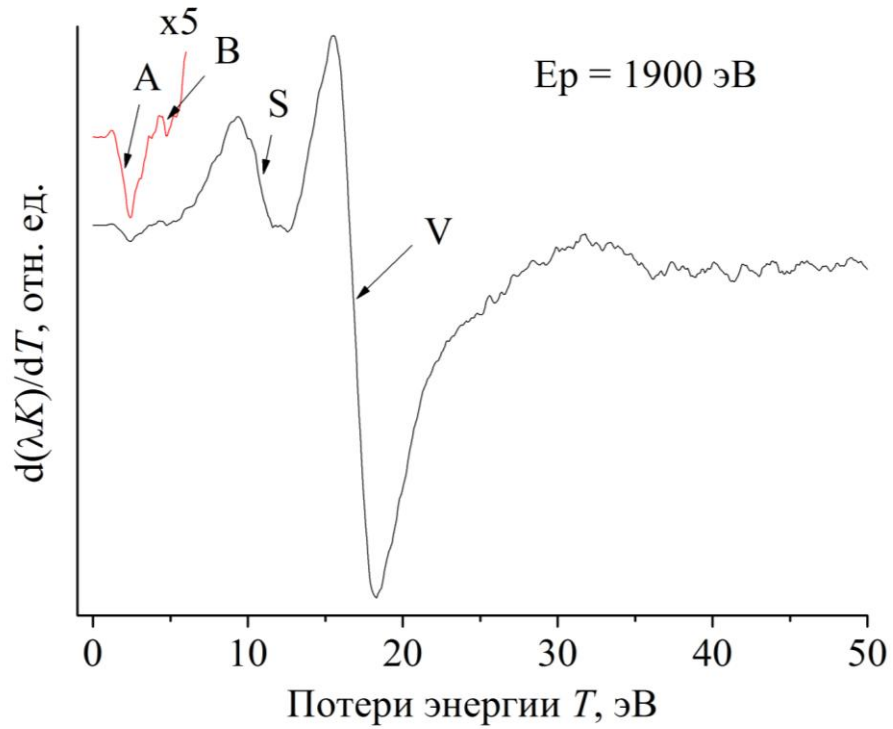


Рисунок 4.9. Дифференциальный спектр сечения неупругого рассеяния электронов при энергии первичных электронов 1900 эВ

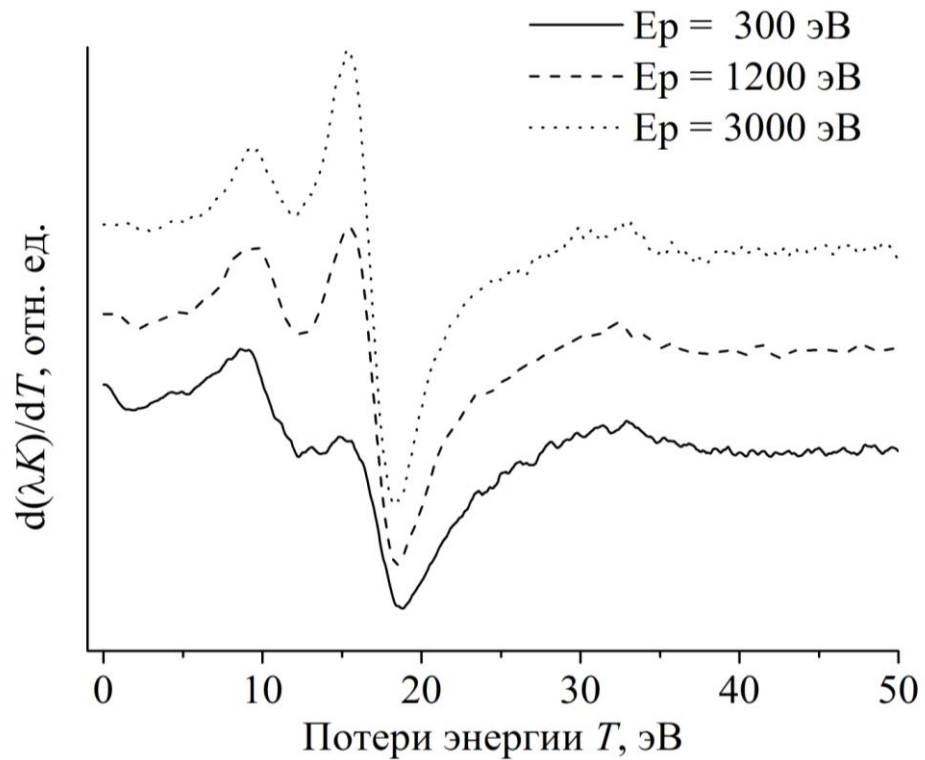


Рисунок 4.10. Дифференциальные спектры сечения неупругого рассеяния Si при разных энергиях первичных электронов E_p

Энергии потерь для интегральных и дифференциальных спектров в кремнии

Пики потерь	Энергия, эВ					Среднее
	300	600	1200	1900	3000	
Интегральные спектры						
V	15.88	16.59	16.75	16.72	16.71	16.72±0.02*
Дифференциальные спектры						
A	0.75	1.25	1.49	1.84	2.00	
B	4.44	4.39	5.02	4.61	4.87	4.6±0.3
S	10.37	10.65	10.87	10.67	10.65	10.6±0.2
V	17.19	16.98	16.98	16.88	16.80	17.0±0.1

Спектры сечения неупругого рассеяния электронов для образца SiO₂ приведены на рисунке 4.11. В отличие от *K*λ-спектров Si, для которых максимальное значение произведения средней длины неупругого пробега электронов и дифференциального сечения неупругого рассеяния электронов возрастает при увеличении энергии первичных электронов от 300 до 3000 эВ почти в 1,5 раза, максимум спектров в диоксиде кремния практически не зависит от E_p (рисунок 4.12).

Дифференциальные спектры сечения неупругого рассеяния электронов диоксида кремния демонстрируют сложную структуру, состоящую из достаточно большого количества пиков потерь (рисунок 4.13). Кроме двух низкоэнергетических пиков, в области потерь энергии 10 ÷ 30 эВ отчетливо проявляются еще 4 неразрешенных по энергии пика потерь. Обращает на себя внимание тот факт, что интенсивности низкоэнергетических пиков уменьшаются с увеличением энергии первичных электронов. Энергетические положения пиков потерь диоксида кремния представлены в таблице 4.4. Нумерация интегральных и дифференциальных пиков соответствует обозначениям на рисунке 4.13.

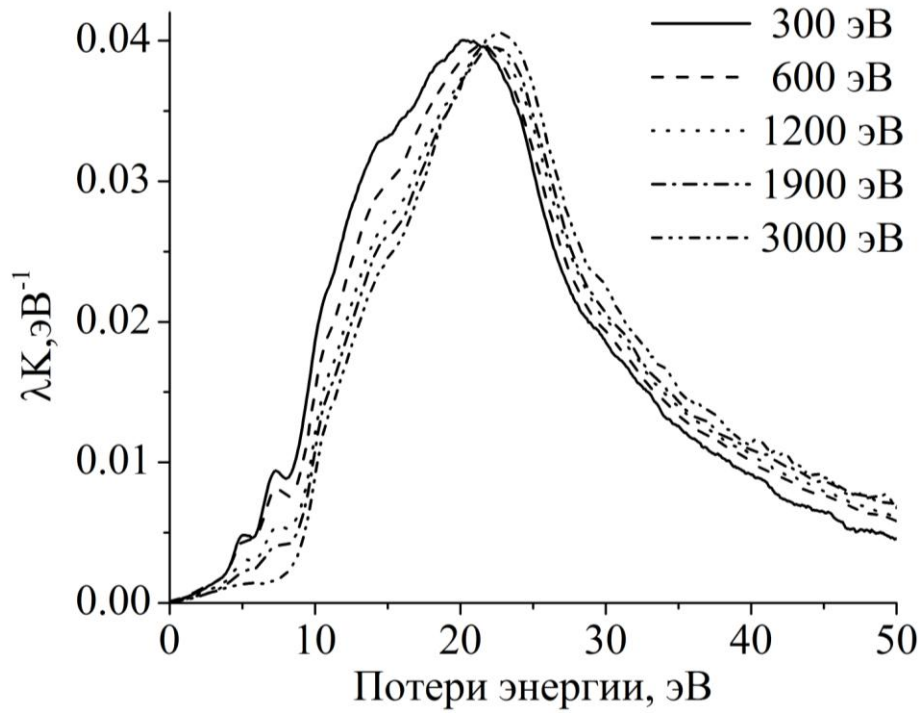


Рисунок 4.11. Спектры сечения неупругого рассеяния электронов диоксида кремния

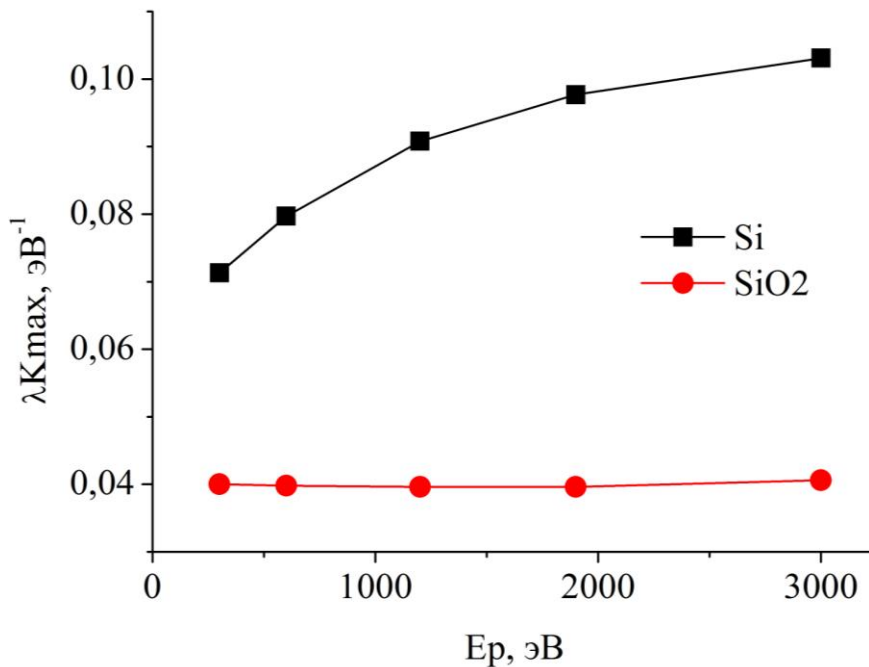


Рисунок 4.12. Зависимости максимальных значений спектров сечения неупругого рассеяния электронов Si и SiO₂ от энергии первичных электронов E_p

Таблица 4.4

Энергии потерь для интегральных и дифференциальных спектров сечения неупругого рассеяния электронов в SiO₂

Пики потерь	Энергия, эВ					Среднее
	300	600	1200	1900	3000	
Интегральные спектры						
1	5.13	5.32	5.32	-	-	5.3±0.1
2	7.29	7.38	7.39	7.42	-	7.4±0.06
6	20.48	21.42	22.02	22.40	22.66	22.4±0.3*
Дифференциальные спектры						
1	4.86	4.94	4.97	4.96	4.80	4.9±0.1
2	7.08	7.12	7.23	7.13	-	7.1±0.1
3	10.25	10.34	10.45	10.41	10.48	10.4±0.1
4	14.18	13.98	13.95	14.25	14.28	14.1±0.2
5	18.08	17.92	17.95	18.39	18.74	18.2±0.4
6	22.13	22.30	22.63	22.90	23.04	22.9±0.2*

* Только для 1200, 1900 и 3000 эВ.

Положение высокоэнергетического пика для представлений спектров, как в интегральной, так и в дифференциальной формах заметно смещается в сторону высоких энергий потерь с возрастанием энергии первичных электронов и асимптотически стремится к значению 22.6 эВ для интегральных спектров и 23.2 эВ для представления спектров в дифференциальной форме. Учитывая, что спектр сечения неупругого рассеяния электронов в диоксиде кремния представляет собой наложение большого числа близко расположенных по потерям энергии пиков, смещение результирующего максимума в спектре можно связать с изменением относительных интенсивностей близко расположенных отдельных пиков с возрастанием энергии первичных электронов. Такое относительное изменение интенсивностей пиков может быть связано с различной природой потерь. Интенсивности объемных и поверхностных потерь ведут себя

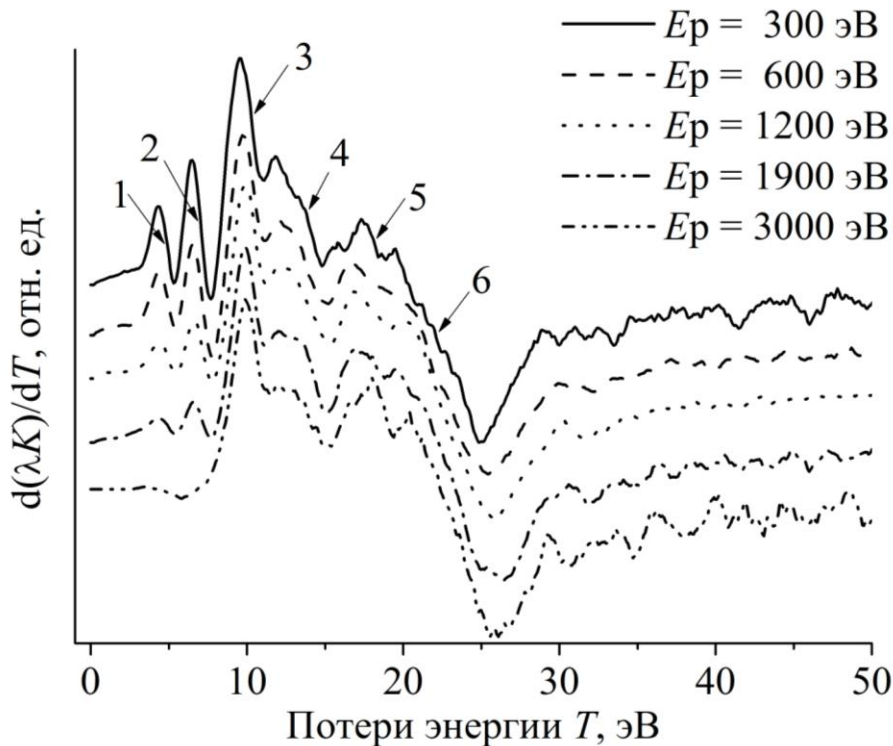


Рисунок 4.13. Дифференциальные спектры сечения неупругого рассеяния электронов в образце SiO_2 при разных энергиях первичных электронов E_p .

противоположным образом с изменением энергии первичных электронов и, как следствие, с изменением глубины анализа.

4.3. Компьютерное моделирование спектров сечения неупругого рассеяния кремния и диоксида кремния в модели диэлектрического отклика.

Трудности в количественном анализе слоистых структур SiO_2/Si в спектроскопии характеристических потерь энергии электронов связаны, прежде всего, со сложным характером спектров материалов пленки и подложки. Более перспективными для количественного анализа являются спектры сечения неупругого рассеяния отраженных электронов. Прежде всего, это связано с тем, что, как неоднократно отмечалось, $K\lambda$ -спектры не требуют дополнительной калибровки, т.к. интенсивности пиков представлены в них в абсолютных единицах, что упрощает возможность сравнение спектров, полученных в разных

экспериментальных условиях и для различных образцов. Второе преимущество – хорошо развитая теория диэлектрического отклика, позволяющая моделировать спектры сечения неупругого рассеяния электронов, если известны параметры осцилляторов Друде-Линдхарда. В свою очередь, эти параметры могут быть получены из экспериментальных спектров эталонных образцов.

В данном разделе главы представлены результаты определения с помощью разработанной нами программы “Fit_А $\gamma\omega$ ” параметров лоренцевых осцилляторов для эталонных образцов Si и SiO₂ для разных энергий первичных электронов, а также результаты компьютерного моделирования спектров сечения неупругого рассеяния электронов в этих материалах.

Экспериментальные условия записи спектров ХПЭЭ и вычисления из них спектров сечения неупругого рассеяния электронов приведены выше. Анализируемые спектры кремния и диоксида кремния представлены на рисунках 4.8 и 4.11 соответственно.

В расчетах диэлектрические функции потерь Si и SiO₂ представлены в виде суммы осцилляторов Друде-Линдхарда с модифицированной дисперсионной зависимостью [2, 3]:

$$\text{Im}\left\{\frac{1}{\varepsilon(k, \omega)}\right\} = \sum_i \frac{A_i \gamma_i \hbar \omega}{(\hbar^2 \omega_{0i} + \alpha_i \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \hbar^2 \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \hbar^2 \omega^2} \theta(\hbar \omega - E_g). \quad 4.1$$

Здесь m_e – масса электрона, E_g – ширина запрещенной зоны. В этом представлении дисперсионная константа α_i , одинаковая для всех осцилляторов является варьируемым параметром, также как и сила A_i , ширина γ_i и энергетическое положение ω_i каждого осциллятора. Ступенчатая функция

$$\theta(\hbar \omega - E_g) = \begin{cases} 0 & \text{если } \hbar \omega < E_g \\ 1 & \text{если } \hbar \omega \geq E_g \end{cases}, \quad (4.2)$$

моделирующая ширину запрещенной зоны материала принималась равной 9.1 эВ для SiO₂. Для кремния, ширина запрещенной зоны которого почти на порядок меньше этой функцией пренебрегали.

Экспериментальные и расчетные спектры сечений неупругого рассеяния электронов в кремнии для трех значений энергии первичных электронов представлены на рисунке 4.14. При компьютерном моделировании длина свободного пробега электронов выбрана в соответствии с результатами, представленными в [45,46,108].

Основной критерий в выборе наилучших значений варьируемых параметров диэлектрической функции связан с наилучшим совпадением расчетных и экспериментальных спектров в области максимальных значений λK . Наилучшие результаты удалось получить для максимальной энергии первичных электронов 3000 эВ. В этом случае удастся получить удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных спектров за исключением области потерь энергии, связанной с нефизическим отрицательным значением энергетических потерь.

Сравнение расчетных и экспериментальных спектров сечения неупругого рассеяния электронов для диоксида кремния представлено на рисунке 4.15. Для этого материала также удалось получить удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных спектров в области максимальных значений λK .

Численные значения параметров диэлектрической функции потерь ограничены рядом условий. Одним из них является правило сумм, ограничивающее возможные значения суммы сил осцилляторов A_i [4.15, 4.16]:

$$\int_0^{\infty} \omega \operatorname{Im} \left\{ -\frac{1}{\varepsilon(0, \omega)} \right\} d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2 = 2\pi^2 n_v, \quad (4.3)$$

где ω_p - частота объемного плазмона, n_v – плотность валентных электронов. Для суммы сил осцилляторов из этого правила следует [4.17]

$$\sum_i A_i = 4\pi n_v. \quad (4.4)$$

В соответствии с этим правилом при подгонке значения параметров A_i для всех энергий первичных электронов принимались постоянными, а их сумма соответствовала результатам работы [3]. Фиксированной оставалась, как отмечалось выше, ширина запрещенной зоны каждого материала.

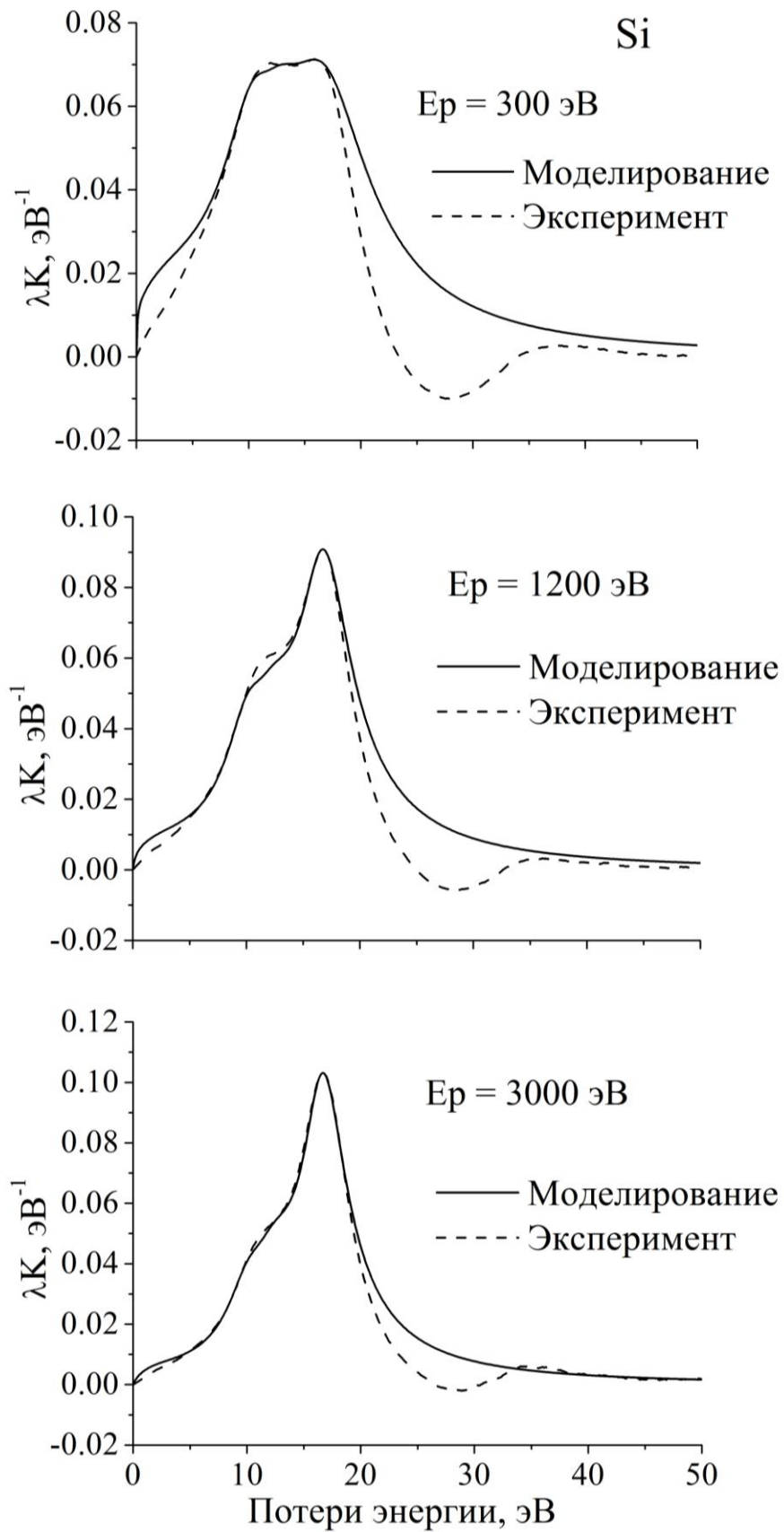


Рисунок 4.14. Экспериментальные и расчетные спектры сечения неупругого рассеяния электронов в Si

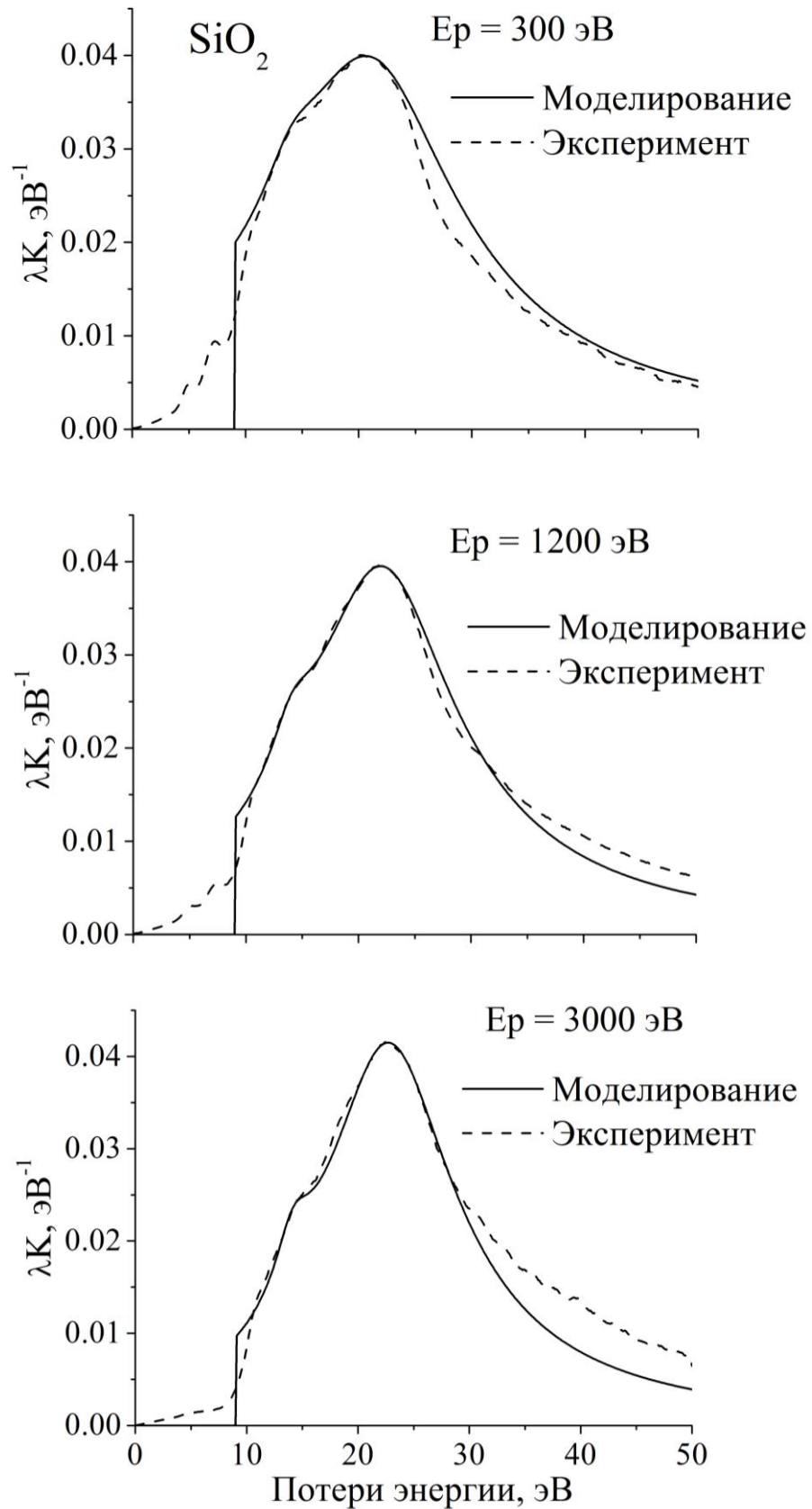


Рисунок 4.15. Экспериментальные и расчетные спектры сечения неупругого рассеяния электронов в SiO_2

Дисперсионная константа α_i являлась варьируемым параметром в программе “Fit_ $A\gamma\omega$ ”, но оставалась фиксированной для всех энергий первичных электронов. Эти параметры для кремния и его диоксида приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5

Постоянные параметры диэлектрических функций потерь Si и SiO₂

	i	A_i , эВ	α_i	E_g , эВ
Si	1	36	0,2	-
	2	210	0,2	-
SiO ₂	1	9	0,6	9,1
	2	320	0,6	9,1

Варьируемыми параметрами каждого осциллятора являлись также энергетические положения ω_i каждого осциллятора при определенной энергии первичных электронов, но их значения определялись экспериментальными значениями максимумов спектров сечения неупругого рассеяния электронов.

Численные значения всех варьируемых параметров осцилляторов для всех энергий первичных электронов приведены в таблице 4.6. Для обоих материалов удалось ограничиться двумя осцилляторами Друде-Линдхарда.

Наиболее существенную зависимость от энергии первичных электронов имеют параметры γ_i в кремнии, характеризующие ширину осцилляторов. Это может быть связано со значительным возрастанием полной ширины на половине высоты спектра сечения неупругого рассеяния электронов в кремнии (рисунок 4.9). Для диоксида кремния эта зависимость менее выражена и параметры γ_i незначительно меняются с энергией первичных электронов.

Варьируемые параметры диэлектрических функций потерь Si и SiO₂

E_p , эВ	i	Si		SiO ₂	
		ω_{0i} , эВ	γ_i , эВ	ω_{0i} , эВ	γ_i , эВ
300	1	12.7	4.2	14.3	4.8
	2	16.8	7.65	21.7	14.1
600	1	12.6	4.2	14.2	4.8
	2	16.7	5.9	22.05	13.15
1200	1	12.4	4.2	14.2	4.0
	2	16.7	4.8	22.5	12.8
1900	1	12.4	4.2	14.1	3.7
	2	16.6	4.4	22.8	12.7
3000	1	12.4	4.25	14.2	3.4
	2	16.6	4.2	23.05	11.95

Следует отметить также монотонное возрастание параметра ω_{02} для диоксида кремния с увеличением энергии первичных электронов, в то время, как параметр ω_{01} и оба параметра, определяющие энергетическое положение осциллятора для кремния, практически с энергией не изменяются.

4.4. Компьютерное моделирование спектров сечения неупругого рассеяния электронов в двухслойной структуре SiO₂/Si(001)

Исследованы три образца структуры пленка (диоксид кремния)/подложка (кремний) с толщинами пленки SiO₂ 1.8, 3.2 и 7 нм. Толщины первых двух образцов определены методом лазерной эллипсометрии [102]. Толщина третьего образца определена по результатам травления ионами аргона (рисунок 4.16). Скорость травления откалибрована профилированием ионным травлением первых двух образцов.

На первых стадиях ионного травления (рисунок 4.16) максимальное значение спектра сечения неупругого рассеяния электронов для всех энергий первичных электронов уменьшается, достигая минимума для $E_p = 300$ эВ приблизительно равного 0.04 эВ^{-1} . Это значение λK_{\max} соответствует значению в

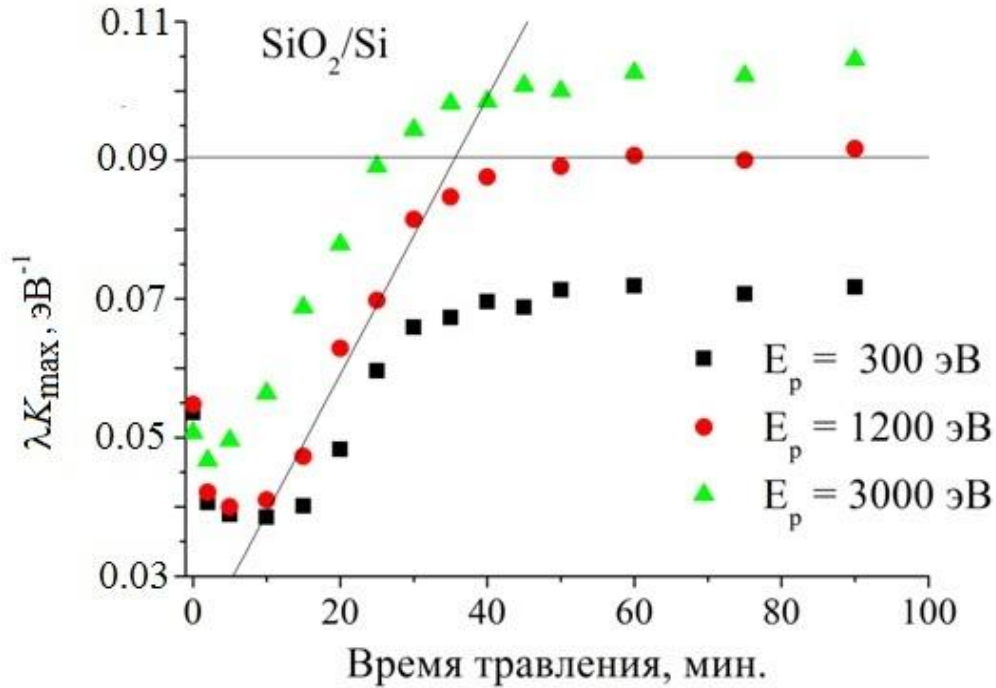


Рисунок 4.16. Зависимости максимумов спектров сечения неупругого рассеяния слоистой структуры $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ от времени ионного травления для разных энергий первичных электронов

эталонном образце SiO_2 (рисунок 4.11). Возрастание λK_{\max} при последующем травлении связано с увеличением вклада в спектр от кремниевой подложки с уменьшением толщины пленки диоксида. При достаточно большом времени травления величина λK_{\max} достигает насыщения, равная значению в чистом кремнии для соответствующей энергии первичных электронов (рисунок 4.8). Толщина пленки по известной скорости травления определялась пересечением наклонной и горизонтальной прямых, как показано для энергии первичных электронов 1200 эВ на рисунке 4.16.

Первоначальное возрастание λK_{\max} в спектрах сечения неупругого рассеяния при малых временах травления вероятнее всего связано с влиянием углеродосодержащих примесей на поверхности образца в процессе очистки

образца ионным травлением в сверхвысоковакуумной камере электронного спектрометра.

Соотношение между концентрациями диоксида кремния и кремния для образца толщиной 7 нм после ионного травления 5, 10 и 15 минут было определено разложением фотоэлектронного спектра Si 2p на составляющие (рисунок 4.17). Из-за спин-орбитального расщепления 2p уровня Si в фотоэлектронном спектре наблюдаются два связанных пика $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ с величиной расщепления 0.61 эВ. Отношение интенсивностей $2p_{1/2}$ к $2p_{3/2}$ равно 1:2 и практически не зависит от химического окружения атома Si .

Согласно этим результатам экспериментальные фотоэлектронные спектры Si 2p были разложены на два дублета, как это показано на рисунке 4.17 на примере спектра после ионного травления в течение 5 минут. Концентрации SiO₂ и Si в приповерхностной области образца составляют 68.7 и 31.3 атомных процента соответственно.

Аналогичные разложения проведены и для спектров после ионного

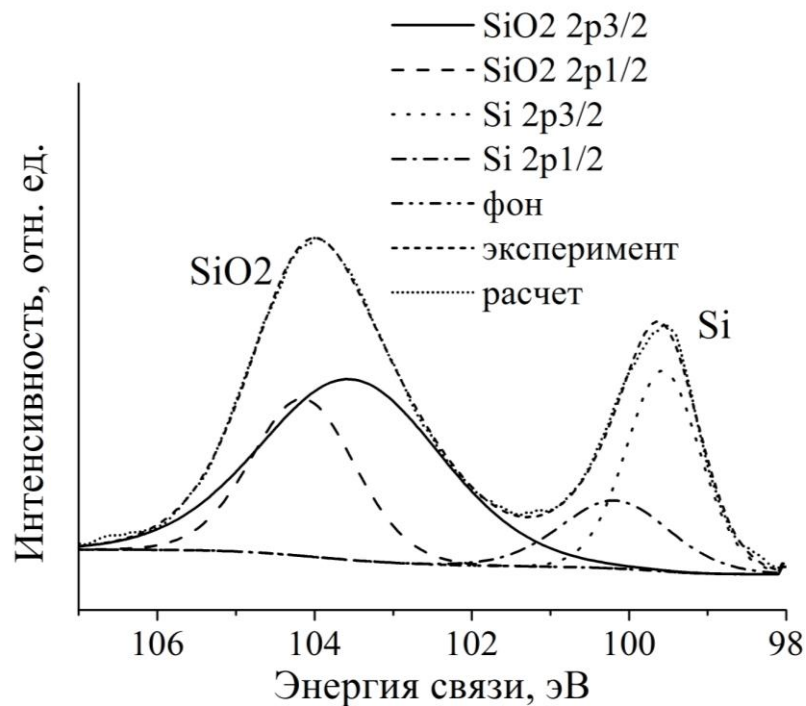


Рисунок 4.17. Разложение спектра Si 2p образца Si(7 нм)/Si(001) на два дублета после ионного травления в течение 5 минут.

травления в течение 10 и 15 минут.

Определенные таким образом концентрации являются усредненными по глубине анализируемого поверхностного слоя и не отражают распределение концентраций компонент по глубине. Si 2p фотоэлектронные спектры в наших экспериментах были возбуждены Mg Ka линией с энергией 1253.6 эВ. Поскольку энергия связи Si 2p и SiO₂ 2p фотоэлектронных линий составляет приблизительно 100 ÷ 104 эВ, кинетическая энергия электронов дающих вклад в эти линии приблизительно равна 1150 эВ. Длина свободного пробега электронов с этой энергией, определяющая глубину анализа по спектрам Si 2p и SiO₂ 2p, равна 2.66 и 3.24 нм для кремния и диоксида кремния соответственно [108]. В отличие от фотоэлектронной спектроскопии, в которой электрон проходит путь от генерации к поверхности в одну сторону, в спектроскопии потерь энергии отраженных электронов длина пути электрона при однократном рассеянии равна удвоенному расстоянию от поверхности до точки рассеяния. Поэтому, при одной и той же глубине анализа длина свободного пробега электронов в спектроскопии потерь энергии отраженных электронов должна быть в два раза больше, чем в фотоэлектронной спектроскопии. Этому условию в наших экспериментах удовлетворяют спектры, полученные при энергии первичных электронов 3000 эВ. Длина свободного неупругого пробега в этом случае будет для кремния 5.79 нм и 6.99 нм для диоксида кремния.

Эффективные концентрации Si и SiO₂ в приповерхностном слое структуры SiO₂(7 нм)/Si(001) толщиной сравнимой с глубиной анализа в фотоэлектронной спектроскопии определены моделированием спектров сечения неупругого рассеяния электронов с помощью программы MLCS (Multi Layered Cross Section). Предполагалось однородное распределение кремния и диоксида кремния по толщине приповерхностного слоя. Варьируемыми параметрами были объемные концентрации этих компонент. Эффективными концентрациями Si и SiO₂ в приповерхностном слое выбирались те, для которых получено наилучшее соответствие расчетных и экспериментальных спектров. Для сравнения с

результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии объемные концентрации пересчитывались в атомные.

В таблице 4.7 представлены концентрации кремния и диоксида кремния в приповерхностном слое, определенные из фотоэлектронных спектров и спектров сечения неупругого рассеяния электронов после очистки поверхности от углеродосодержащих примесей (после травления ионами аргона в течение 5, 10 и 15 минут). Сопоставимые количественные результаты, полученные разными методами, свидетельствуют о правильности выбранной модели расчета спектров сечения неупругого рассеяния электронов из теории диэлектрического отклика.

Таблица 4.7

Концентрации SiO_2 и Si в структуре SiO_2/Si по результатам РФЭС и КЛ-спектроскопии

Время травления. мин.	Концентрация. %			
	РФЭС		КЛ-спектроскопия	
	SiO_2	Si	SiO_2	Si
5	68.7	31.3	60.7	39.3
10	55.7	44.3	51.0	49.0
15	38.5	61.5	34.8	65.2

Следующим этапом проведено моделирование спектров сечения неупругого рассеяния электронов структуры пленка SiO_2 на монокристаллической кремниевой подложки кристаллографической ориентации (001) [A13]. Толщина слоя диоксида кремния по данным эллипсометрических измерений составляла 1.8 нм.

На рисунке 4.18 приведены экспериментальные спектры сечения неупругого рассеяния электронов исследуемого образца при разных энергиях первичных электронов E_0 после снятия поверхностного слоя примесей ионным травлением. Спектр при энергии первичных электронов 300 эВ незначительно отличается от спектра эталонного образца диоксида кремния (рисунок 4.11). Это

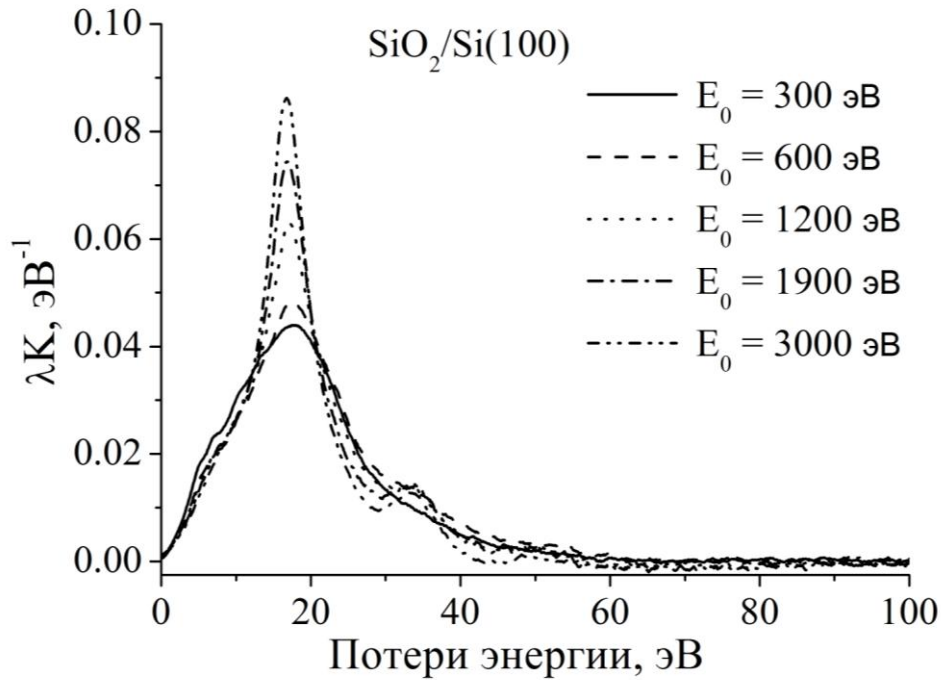


Рисунок 4.18. Спектры сечения неупругого рассеяния электронов образца SiO₂(1.8 нм)/Si(001) при разных значениях энергии первичных электронов

свидетельствует о том, что основной вклад в сечение неупругого рассеяния вносят электроны, испытавшие потери энергии в поверхностном слое оксида кремния. При увеличении энергии первичных электронов интенсивность спектров сечения неупругого рассеяния возрастает, что свидетельствует о возрастающем вкладе в спектр от подложки Si(001).

Для определения толщины пленки диоксида кремния в структуре по результатам спектроскопии сечения неупругого рассеяния электронов проведено моделирование $K\lambda$ -спектров с помощью компьютерной программы MLCS в предположении совершенной границы раздела пленка-подложка. При вычислениях использовались параметры осцилляторов Друде-Линдхарда, приведенные в разделе 4.3.

Результаты моделирования представлены на рисунке 4.19. При достаточно малых значениях толщины пленки диоксида кремния (в сравнении с длиной свободного неупругого пробега электронов соответствующей энергии) λK_{\max}

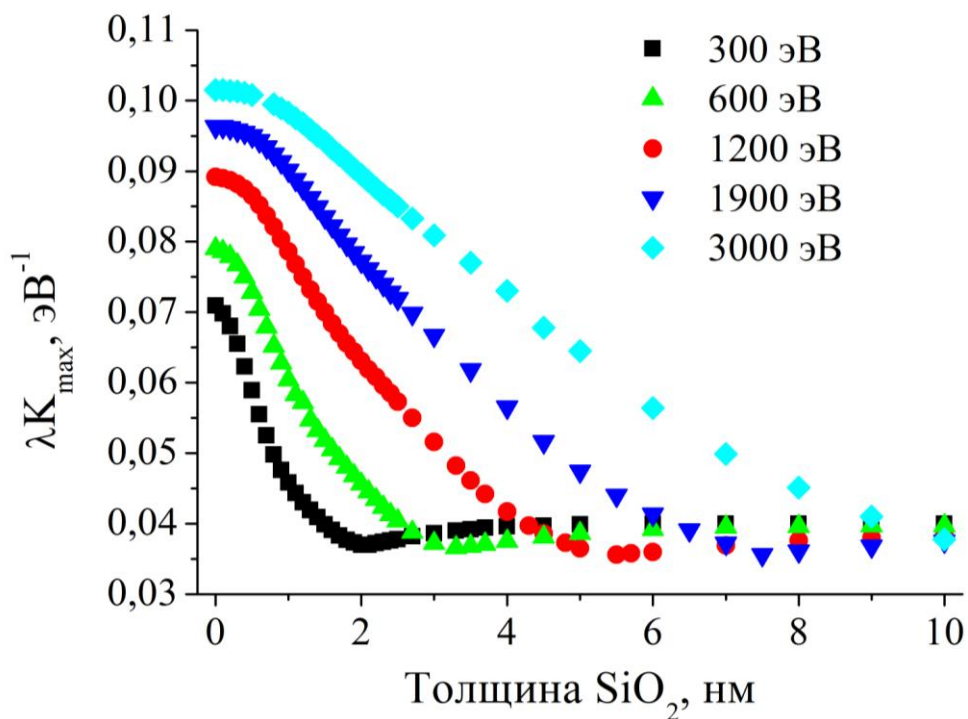


Рисунок 4.19. Зависимости расчетных максимальных значений спектров сечения неупругого рассеяния отраженных электронов от толщины пленки SiO₂ для разных энергий первичных электронов

близко к соответствующим значениям для эталонных спектров чистого кремния. При достаточно больших толщинах пленки SiO₂ значения максимумов принимают для всех энергий близкие значения, которые практически соответствуют эталонным спектрам диоксида кремния. Минимумы зависимостей наблюдаются при толщине пленки приблизительно равной удвоенному значению длины свободного пробега электронов при соответствующей энергии. Возможно, это связано с несовершенством используемой модели. Однако в этих областях толщин определять толщину пленки по спектрам сечения неупругого рассеяния электронов не имеет смысла, так как в этом случае неупругое рассеяние происходит в основном в пленке и не имеет практически зависимости от толщины. Отсюда следует, что в данном случае определение толщины пленки из сравнения максимальных значений экспериментальных и расчетных экспериментальных спектров сечения неупругого рассеяния отраженных

электронов возможно только для энергий первичных электронов выше 600 эВ (таблица 4.8).

Таблица 4.8

Определение толщины слоя SiO₂ из сравнения экспериментальных и расчетных спектров сечения неупругого рассеяния отраженных электронов

Энергия электронов, эВ	λK_{\max} , эВ ⁻¹	Толщина SiO ₂ , нм
600	0.0482	1.80
1200	0.0635	2.00
1900	0.0744	2.25
3000	0.0862	2.35
Среднее значение		2.1 ± 0.2

Измерение толщины пленки диоксида кремния, определенное по предложенной методике и традиционным методом лазерной эллипсометрии, согласуются между собой, по крайней мере, для сравнительно малых толщин диоксида кремния. Это свидетельствует о применимости использованной нами модели и принятых допущений при расчете сечения неупругого рассеяния отраженных электронов в слоистых структурах.

Алгоритм компьютерного моделирования слоистых структур, примененный для оценки толщины пленки SiO₂ в структуре SiO₂(1.8 нм)/Si(001), состоит из нескольких этапов: нахождение из экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов сечения неупругого рассеяния электронов; определение из спектров эталонных образцов чистых элементов параметров диэлектрической функции; компьютерное моделирование спектров двухслойной структуры.

Определение параметров диэлектрической функции из экспериментальных сечений сопряжено с трудностями, связанными со сложным математическим описанием модели Юберо-Тоугаарда и, как следствие, теоретические сечения идеально не совпадают с экспериментальными сечениями.

В работе [A17] нами предложен алгоритм моделирования спектров сечения неупругого рассеяния отраженных электронов структуры «пленка/подложка» без промежуточного вычисления параметров диэлектрических функций материалов слоистых структур.

Согласно модели Юберо-Тоугаарда (см. формулу 1.81 главы I), эффективное сечение неупругого рассеяния электрона $K_{eff}(E, \varepsilon, \hbar\omega, x)$, прошедшего путь x в однородном материале и испытавшего потерю энергии $\hbar\omega$, можно представить в виде суммы двух слагаемых: не зависящего от положения электрона и пройденного пути вклада на объемные возбуждения $V(\hbar\omega)$ (первое слагаемое формулы (1.81)), и зависящего от пройденного пути x вклада на поверхностные возбуждения $S(\hbar\omega, x)$ (сумма второго и третьего слагаемых формулы (1.81))

$$K_{eff}(E, \varepsilon, \hbar\omega, x) = V(\hbar\omega) + S(\hbar\omega, x). \quad (4.5)$$

Так как вклад в сечение однократного рассеяния вносят электроны прошедшие разный путь x в твердом теле, то сечение однократного рассеяния всех электронов является средневзвешенной величиной $K_{eff}(E, \varepsilon, \omega, x)$ с весовой функцией, задаваемой распределением Пуассона

$$P(x, \lambda) = xe^{-x/\lambda}. \quad (4.6)$$

В этом случае интегральное по средней длине неупругого пробега электронов сечение неупругого однократного рассеяния в чистом материале определяется формулой

$$\lambda K(E, \varepsilon, \hbar\omega) = \frac{1}{\lambda} \int_0^{\infty} P(x, \lambda) K_{eff}(E, \varepsilon, \hbar\omega, x) dx, \quad (4.7)$$

Из выражений (4.5) и (4.7) получим.

$$\lambda K_{exp}(\hbar\omega) = \frac{1}{\lambda} \int_0^{\infty} P(x) [V_{exp}(\hbar\omega) + S_{exp}(\hbar\omega, x)] dx, \quad (4.8)$$

где $\lambda K_{exp}(\hbar\omega)$ - известная величина интегрального экспериментального сечения неупругого рассеяния, $V_{exp}(\hbar\omega)$ и $S_{exp}(\hbar\omega, x)$ неизвестные величины

составляющих его объемного и поверхностного вкладов. Решение этого уравнения возможно, если предположить, что отношение экспериментальных вкладов примерно равно отношению смоделированных по известным параметрам диэлектрической функции вкладов (эти вклады обозначены индексом *mod*), т.е.:

$$\frac{S_{\text{exp}}(\hbar\omega, x)}{V_{\text{exp}}(\hbar\omega)} \cong \frac{S_{\text{mod}}(\hbar\omega, x)}{V_{\text{mod}}(\hbar\omega)}. \quad (4.9)$$

Подставляя выражение $S_{\text{exp}}(\hbar\omega, x)$ из формулы (4.9) в формулу (4.8) и проводя аналитическое интегрирование первого слагаемого, получим:

$$\lambda K_{\text{exp}}(\hbar\omega) = V_{\text{exp}}(\hbar\omega) \left[\lambda + \int_0^{\infty} P(x) S_{\text{mod}}(\hbar\omega, x) / V_{\text{mod}}(\hbar\omega) dx \right]. \quad (4.10)$$

Теперь, когда известны выражения для $V_{\text{exp}}(\hbar\omega)$ и $S_{\text{exp}}(\hbar\omega, x)$, можно вычислить вклад отдельного слоя $\lambda K_{\text{exp}}^{\text{lay}}(\hbar\omega)$ по следующей формуле:

$$\lambda K_{\text{exp}}^{\text{lay}}(\hbar\omega) = \frac{\lambda K_{\text{exp}}(\hbar\omega)}{\lambda + \int_0^{\infty} P(x) S_{\text{mod}}(\hbar\omega, x) / V_{\text{mod}}(\hbar\omega) dx} \times \left[\int_{d_1}^{d_2} [P(x) + P(x) S_{\text{mod}}(\hbar\omega, x) / V_{\text{mod}}(\hbar\omega)] dx \right], \quad (4.11)$$

где d_1 – удвоенное расстояние от поверхности до начала слоя, d_2 – удвоенное расстояние от поверхности до нижней границы слоя, $d_2 - d_1$ – удвоенная толщина слоя. Удвоение толщины в пределах интегрирования связано с тем, что электрон, рассеянный на глубине a , проходит путь $x=2a$. Для двухслойной структуры с толщиной верхнего слоя d пределы интегрирования равны: $d_1 = 0$, $d_2 = 2d$ для пленки и $d_1 = 2d$, $d_2 = \infty$ для подложки.

Необходимые для моделирования параметры диэлектрической функции можно взять из литературных источников, как полученные из оптических измерений или из результатов спектроскопии потерь энергии отраженных электронов или вычислить их путем подгонки теоретического сечения к экспериментальным данным, полученным в тех же условиях для чистых элементов.

Методика апробирована на моделировании сечения неупругого рассеяния в слоистой структуре $\text{SiO}_2(1.8 \text{ нм})/\text{Si}(001)$, для которой в предыдущем разделе представлены результаты с параметрами диэлектрических функций эталонных образцов Si и SiO_2 . Литературные данные параметров диэлектрических функций были взяты из работы [3] (таблица 4.9).

Таблица 4.9

Определение толщины слоя SiO_2 структуры $\text{SiO}_2(1.8 \text{ нм})/\text{Si}(001)$ с параметрами диэлектрических функций из [3]

Энергия электронов, эВ	$\lambda_{K_{\max}}, \text{эВ}^{-1}$	Толщина $\text{SiO}_2, \text{нм}$
600	0.0482	1.80
1200	0.0635	2.09
1900	0.0744	2.37
3000	0.0862	2.51
Среднее значение		2.2 ± 0.3

Из сравнения результатов, представленных в таблицах 4.8 и 4.9, различия толщин исследуемого образца, определенных по упрощенной методике с использованием литературных параметров диэлектрических функций и по стандартной методике с использованием эталонных спектров чистых компонентов слоистой структуры, составили порядка 5%, что говорит о возможности применения предложенной методики для моделирования сечений неупругого рассеяния в структурах, для которых неизвестны экспериментальные спектры компонентов, но известны их литературные данные для параметров диэлектрических функций.

4.5. Послойный анализ распределения диоксида кремния по толщине в структуре SiO₂/Si(111)

В основе количественного послойного анализа слоистых структур лежит тот факт, что вклад в итоговое однократное сечение неупругого рассеяния электронов, достигших разной глубины от поверхности структуры определяется распределением Пуассона (см. выражение 1.80, глава 1). Это распределение зависит от длины свободного неупругого пробега электронов λ , которая существенно возрастает с увеличением энергии электронов. Следовательно, варьируя энергию первичных электронов, можно менять вклад электронов в спектр потерь энергии отраженных электронов, рассеянных на разных глубинах структуры.

В таблице 4.10 представлены значения λ в SiO₂ для 5 энергий электронов согласно результатам работы [45].

Таблица 4.10

Длина свободного неупругого пробега электронов и параметры функции Пуассона в SiO₂

Энергия, эВ	300	600	1200	1900	3000
λ , нм	1.26	1.99	3.35	4.82	6.99
a_p , нм	0.63	1.00	1.68	2.41	3.50
$\Delta a_{0,5}$, нм	0.15 ÷ 1.68	0.23 ÷ 2.66	0.39 ÷ 4.48	0.56 ÷ 6.46	0.81 ÷ 9.35
a_{max} , нм	3.08	4.87	8.17	11.76	17.05

Соответствующие весовые функции $(2a/\lambda)\exp(-2a/\lambda)$ для значений λ , представленных в таблице, приведены на рисунке 4.20. Здесь a – глубина от поверхности слоя диоксида, на которой произошло неупругое рассеяние электрона. Учтено, что полный путь отраженного в слое SiO₂ электрона составляет $2a$.

Как видно из представленных результатов, максимальный вклад в итоговое однократное сечение неупругого рассеяния вносят электроны, рассеянные на глубине, равной половине длины свободного неупругого рассеяния для

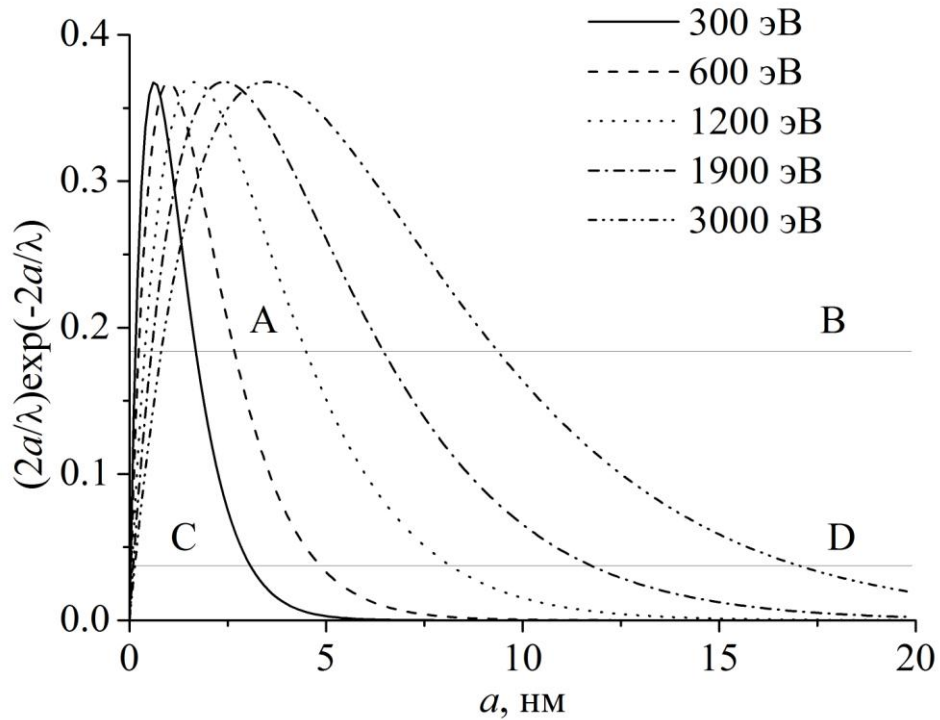


Рисунок 4.20. Функции Пуассона для SiO_2 при разных значениях энергий электронов

соответствующей энергии. Эти значения a_p для каждой из рассматриваемых энергий также приведены в таблице.

Горизонтальная прямая АВ на рисунке 4.20 определяет границы функций Пуассона на половине высоты. Электроны, рассеянные в этих границах, вносят приблизительно 73% от общего вклада в интенсивность пиков потерь. Так для энергии электронов 300 эВ основной вклад в спектр сечения неупругого рассеяния вносят электроны, рассеянные в интервале $0.15 < a < 1.68$ нм. Для электронов с энергией 3000 эВ этот интервал будет $0.81 \div 9.35$ нм. Значения этих интервалов $\Delta a_{0.5}$ приведены для каждой энергии электронов в соответствующей строке таблицы 4.10. Пересечения прямой CD с кривыми распределения Пуассона ограничивают области толщин верхнего слоя поверхности твердого тела, вклад от которых в общую интенсивность пиков потерь электронов составляет приблизительно 95%. Соответствующие значения максимальных толщин слоев a_{\max} приведены в последней строке таблицы 4.10. Из приведенных результатов

следует, что при энергии электронов 300 эВ максимальная глубина анализа составляет немногим больше 3 нм. С увеличением энергии электронов она существенно увеличивается и составляет для энергии 3000 эВ приблизительно 17 нм.

Из этого анализа следует, что при неоднородном распределении диоксида кремния в приповерхностном слое кремниевого образца эффективная толщина пленки SiO_2 , определяемая в модели резкой границы пленка SiO_2 – подложка Si, будет существенно зависеть от выбора энергии первичных электронов. Это связано с тем, что при малых энергиях электроны, рассеянные на глубинах больше, чем a_{max} практически не дают вклад в интенсивность сигнала потерь. С увеличением энергии имеет место дополнительный вклад в интенсивность сигнала от электронов рассеянных в более глубоких слоях диоксида кремния. Этот вывод подтверждают и результаты полученные нами ранее (см. раздел 4.4) при компьютерном моделировании спектров сечения неупругого рассеяния отраженных электронов для модели пленка-подложка в структуре $\text{SiO}_2/\text{Si}(001)$ с совершенной границей раздела. Несмотря на то, что полученные в этой работе результаты удовлетворительно согласуются с данными измерений толщины слоя диоксида кремния методом лазерной эллипсометрии (1.8 нм), заметно монотонное увеличение эффективной толщины слоя SiO_2 с увеличением энергии первичных электронов (таблицы 4.8 и 4.9). Этот экспериментальный факт может быть объяснен неоднородным распределением диоксида кремния в поверхностном слое кремниевой подложки.

Можно предположить, что увеличение толщины слоя SiO_2 на кремниевой подложке приведет и к увеличению неоднородности распределения диоксида кремния в приповерхностном слое. Для проверки этого предположения мы провели исследования спектров сечения неупругого рассеяния электронов для пленки диоксида кремния толщиной по данным эллипсометрических измерений 3.2 нм.

Образец представлял собой промышленную пластину кремния марки КДБ-20 кристаллографической ориентации (111). Спектры потерь энергии

отраженных электронов получены в интегральном виде в сверхвысоковакуумном спектрометре SPECS при энергиях первичных электронов 300, 600, 1200, 1900 и 3000 эВ в диапазоне потерь энергии электронов от 0 до 150 эВ с шагом 0.1 эВ. Для удаления с образца поверхностного слоя углеродосодержащих соединений использовали травление в течение 2 минут ионами аргона в сверхвысоковакуумной камере спектрометра (ускоряющее напряжение 2.5 кВ, ионный ток 15 мкА). Полнота удаления загрязнений контролировалась по рентгеновским фотоэлектронным спектрам. Из экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов по стандартной процедуре с помощью программного пакета QUASES™ XS REELS, получены спектры сечения неупругого рассеяния электронов (рисунок 4.21).

При энергии первичных электронов 300 эВ максимальное значение спектра λK_{\max} имеет величину, близкую для данной энергии в диоксиде кремния (0,040 эВ⁻¹). Это свидетельствует о том, что основной вклад в спектр дают

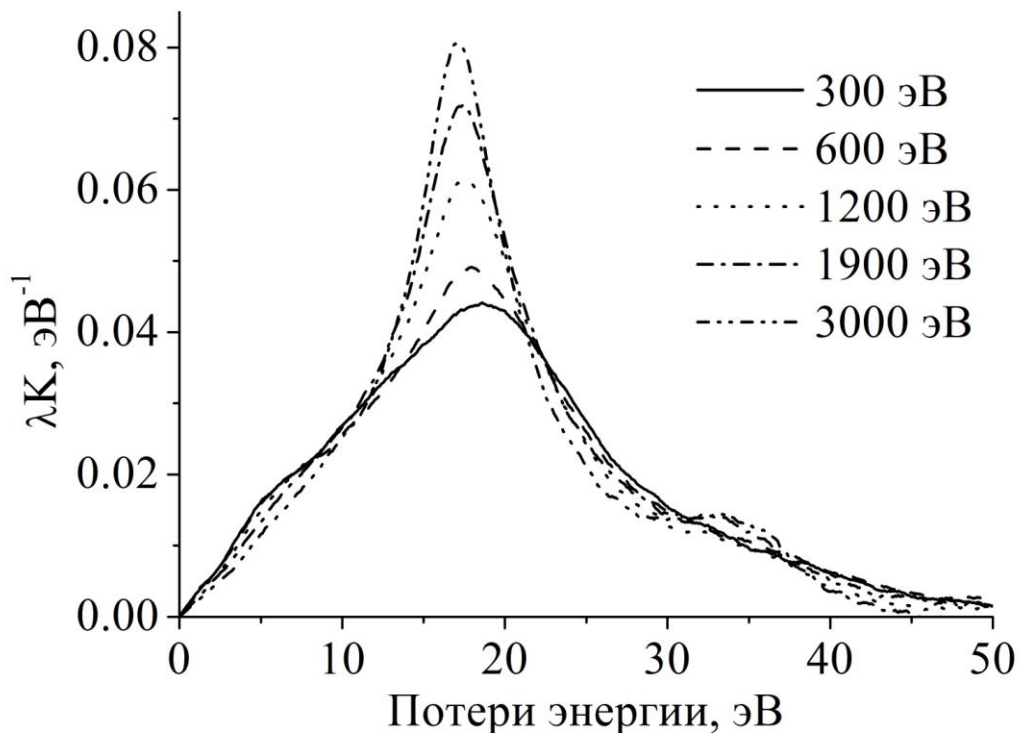


Рисунок 4.21. Спектры сечения неупругого рассеяния электронов SiO₂(3,2 нм)/Si(111)

электроны, рассеянные в поверхностном слое SiO_2 . В противоположность этому, в спектр при энергии первичных электронов 3000 эВ преобладающий вклад дают электроны, потерявшие энергию в слое кремниевой подложки, так как λK_{\max} приближается к соответствующей величине в чистом кремнии (0.103 эВ^{-1}).

Толщина слоя SiO_2 , определенная из этих спектров по методике, изложенной в разделе 4.4, в предположении резкой границы раздела между пленкой диоксида кремния и кремниевой подложкой варьировалась от 1.06 нм для спектра при энергии первичных электронов 300 эВ до 3,08 нм при энергии 3000 эВ, монотонно увеличиваясь с ростом энергии первичных электронов. Из этих результатов следует, что в этом случае необходимо использовать методику, учитывающую неоднородное распределение диоксида кремния на поверхности кремниевой подложки.

На основе компьютерной программы моделирования спектров сечения неупругого рассеяния для двухслойных и трехслойных структур, рассмотренной в главе 3, разработан алгоритм моделирования спектров для слоистых структур с произвольным количеством слоев, произвольной толщины каждого слоя и переменной концентрацией компонентов в каждом слое (рисунок 4.22).

На первом этапе расчета загружаются экспериментальные спектры сечения неупругого рассеяния (λK – спектры) для определенных энергий первичных электронов E_{0i} (i – номер спектра). Затем задается сценарий расчетов, в котором указывается общее число экспериментальных спектров m , число слоев в моделируемой структуре k , толщина каждого слоя d_n (n – номер слоя), объемные доли каждого компонента j в слое n V_{jn} . В каждом слое имеется возможность задавать различные распределения компонентов по толщине слоя. При однородном распределении объемная доля каждого компонента остается постоянной по толщине слоя. Возможно задание линейного и экспоненциального распределений с различным показателем экспоненты (рисунок 4.23). Причем в каждом слое начало распределения согласуется с конечным значением предыдущего слоя, а конец – с началом следующего слоя. При задании



Рисунок 4.22. Алгоритм расчета профиля концентрации

распределения в виде функции соответствующий слой разбивается на 10 подслоев.

Сценарий задается в формате текстового файла (рисунок 4.24). Слева показан пример сценария для структуры, состоящей из 7 слоев, в каждом из которых задается его толщина и концентрации компонентов (в данных примерах Si и SiO₂). Сценарий, представленный справа, для трехслойной структуры: пленка – интерфейс – подложка. В пленке и подложке состав задается однородным по

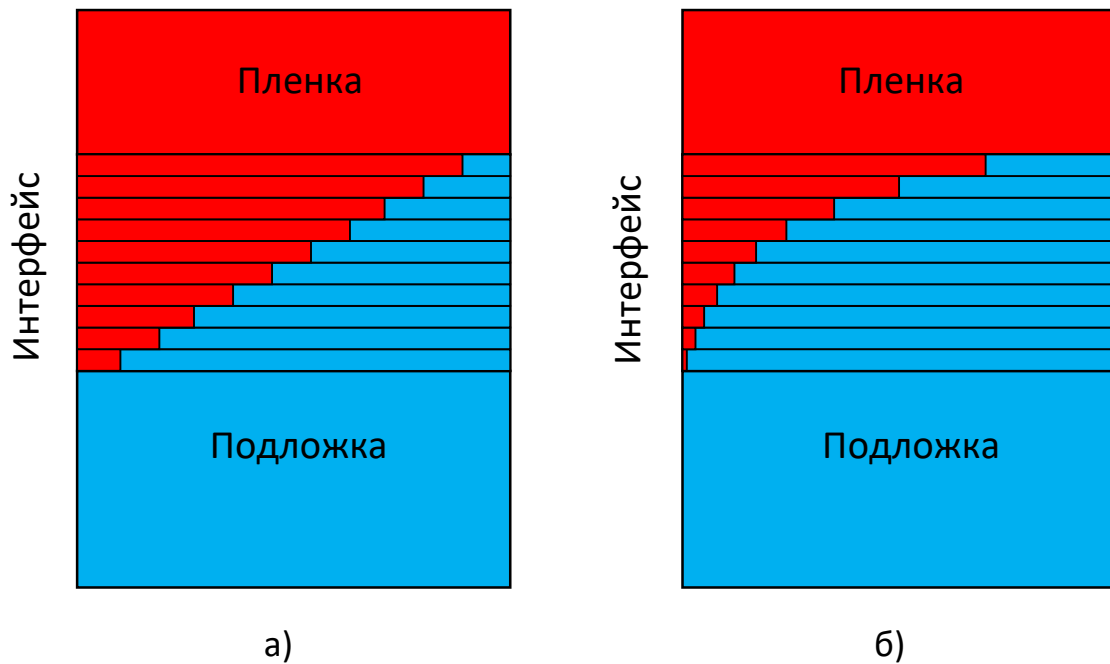


Рисунок 4.23. Примеры различного распределения компонентов в интерфейсе пленка – подложка:

а) – линейное, б) – экспоненциальное.

толщине слоя, а в промежуточном слое границы раздела пленка – подложка в виде некоторой зависимости, которая может быть задана в виде функции или таблично в виде текстового файла.

Первая строка сценария содержит имя папки, в которой загружены файлы параметров диэлектрических функций компонентов (в данном примере Si и SiO₂), а также экспериментальные спектры сечений неупругого рассеяния при разных энергиях первичных электронов. Во второй строке указывается количество спектров с разными энергиями, используемыми при расчетах. Далее следует перечисление значений этих энергий. В четвертой строке приведено количество слоев моделируемой структуры, включая подложку. Далее следуют строки, в которых определены параметры соответствующего слоя структуры, начиная с верхнего и заканчивая подложкой. Первые два символа в каждой строке - название и объемная доля 1-го элемента слоя (его в наших примерах нет, поэтому 0 0); третий и четвертый символы - название (SiO₂) и объемная доля 2-го элемента слоя; пятый и шестой символы – название (Si) и объемная доля 3-го

Папка: sc/
 Энергии: 5
 300 600 1200 1900 3000
 Слои: 8
 0 0 SiO2 100 Si 0 5 0
 0 0 SiO2 83 Si 17 10 0
 0 0 SiO2 46 Si 54 15 0
 0 0 SiO2 17 Si 83 20 0
 0 0 SiO2 5 Si 95 30 0
 0 0 SiO2 2 Si 98 40 0
 0 0 SiO2 0.5 Si 99.5 55 0
 Si 100 0 0 0 0 0
 Сечения:
 Cross_300.txt
 Cross_600.txt
 Cross_1200.txt
 Cross_1900.txt
 Cross_3000.txt

а

Папка: sc/
 Энергии: 5
 300 600 1200 1900 3000
 Слои: 3
 0 0 SiO2 100 Si 0 9 0
 0 0 SiO2 50 Si 50 116 stdLin
 Si 100 0 0 0 0 0
 Сечения:
 Cross_300.txt
 Cross_600.txt
 Cross_1200.txt
 Cross_1900.txt
 Cross_3000.txt

б

Рисунок 4.24. Примеры сценариев:

- а) структура с фиксированными в каждом слое толщиной и концентрацией компонентов;
- б) структура с задаваемым в интерфейсе распределением концентраций компонентов.

элемента слоя; седьмой символ – толщина слоя; восьмой символ – распределение (если его нет, то 0, как в сценарии слева, или имя распределения или текстового файла соответствующего распределения). Заключают сценарий строки с именами экспериментальных спектров сечений неупругого рассеяния электронов при соответствующих энергиях.

После того, как задан сценарий, выполняется моделирование спектров сечения неупругого рассеяния для каждой энергии первичных электронов. За критерий согласия между расчетом и экспериментом выбрана сумма квадратов

разностей между максимальными значениями экспериментальных λK_{max}^{exp} и расчетных λK_{max}^{mod} спектров (рисунок 4.22). Суммирование производится по экспериментальным спектрам для всех энергий первичных электронов. Процедура вычисления повторяется необходимое число раз с измененными параметрами сценария, связанными с распределением концентраций компонентов в каждом слое заданной толщины или толщины слоя интерфейса с функциональным распределением в нем концентраций компонентов пленки и подложки. Из полученного массива сумм квадратов разностей между максимальными значениями экспериментальных и расчетных спектров сечения неупругого рассеяния отраженных электронов выбирается наименьшее значение, которое и определяет профиль распределения компонентов в исследуемой структуре.

Моделируемая структура для экспериментальных спектров, представленных на рисунке 4.21, состоящая из семи слоев и кремниевой подложки, показана на рисунке 4.25а. толщина верхнего слоя структуры выбиралась равной 1 нм, так, чтобы в соответствии с анализом рисунка 4.20 концентрации Si и SiO₂ в этом слое определялись в основном экспериментальными спектрами, полученными при энергии первичных электронов 300 эВ. Поскольку ширина функции Пуассона увеличивается с возрастанием энергии электронов (рисунок 4.20 и таблица 4.10) толщина каждого последующего слоя выбиралась больше предыдущего, так, чтобы общая толщина структуры составляла 17.5 нм. В этом случае, как указывалось выше вклад от электронов, рассеянных в более глубоких слоях не будет превышать 5%.

Путем варьирования объемных долей кремния и диоксида кремния в каждом слое, в предположении, что в пределах каждого слоя она однородна, находили распределение компонентов по толщине с наименьшим значением $\sum_i (\lambda K_{max}^{exp} - \lambda K_{max}^{mod})^2$. На рисунке 4.25б представлено определенное по этому алгоритму распределение объемных концентраций компонентов.

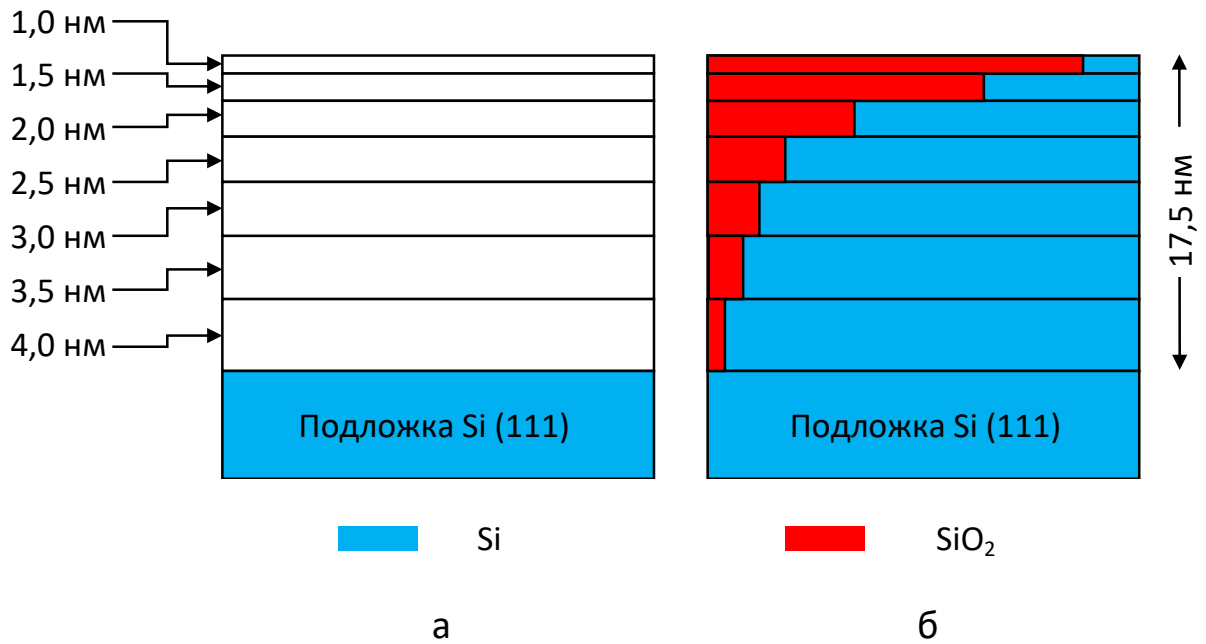


Рисунок 4.25. Моделируемая структура а) и расчетные профили концентраций для SiO₂(3,2 нм)/Si(111) б).

Получено следующее распределение относительных концентраций диоксида кремния в структуре: 1.0 нм - 0.87 (0.13 Si соответственно); 1.5 нм - 0.64; 2.0 нм - 0.34; 2.5 нм - 0.18; 3.0 нм - 0.12; 3.5 нм - 0.08; 4.0 нм - 0.04.

Экспериментальные и расчетные спектры сечений неупругого рассеяния отраженных электронов для трех энергий первичных электронов представлены на рисунке 4.26. Сплошные кривые соответствуют расчетным спектрам, штриховые - исходным экспериментальным спектрам. Подробный анализ параметров спектров для всех энергий первичных электронов приведен в таблице 4.11. Основными параметрами, характеризующими спектр потерь, являются максимум энергетических потерь E_p , соответствующий наибольшей вероятности потерь данной энергии электроном, абсолютная величина этого максимума λK_{max} и ширина спектра на половине высоты $\Delta E_{0.5}$.

Как указывалось выше, критерием выбора распределения компонентов по толщине структуры принималось наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных максимумов спектров для всех энергий первичных электронов. Это связано с тем, что для диоксида кремния и кремния именно этот параметр

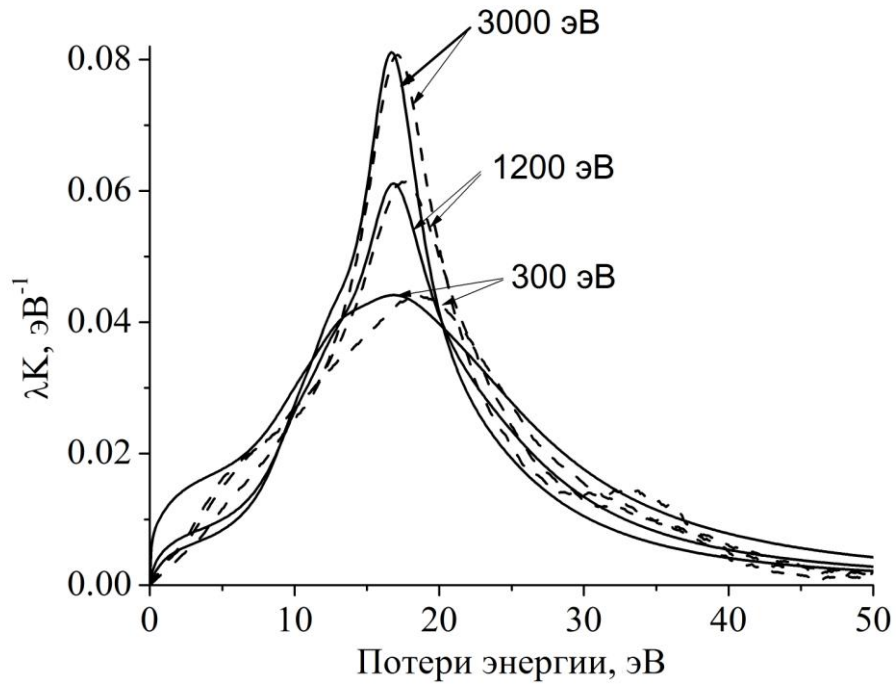


Рисунок 4.26. Расчетные и экспериментальные спектры сечения неупругого рассеяния отраженных электронов в структуре $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$

спектров существенно отличается в сравнении с энергетическим положением максимумов. Результат получен достаточно хороший: максимальное различие этих величин имеет место при энергии первичных электронов 1900 эВ, относительное отклонение в этом случае составляет приблизительно 1 %. Различия в $\Delta E_{0.5}$ не превосходят 10%.

С увеличением энергии первичных электронов ширина спектра сечения неупругого рассеяния уменьшается более, чем в 2 раза, что естественно объясняется возрастанием вклада кремния, для которого ширина спектра значительно меньше, чем в диоксиде кремния. Различия в экспериментальных и расчетных значениях энергетических положений максимумов спектров уменьшается от 10% при энергии первичных электронов 300 эВ до 2% при энергии 3000 эВ.

Параметры расчетных и экспериментальных спектров структуры SiO₂/Si(111)

Энергия, эВ		300	600	1200	1900	3000
λK_{\max} , эВ ⁻¹	Эксперимент	0.0441	0.0491	0.0614	0.0719	0.0807
	Расчет	0.0441	0.0494	0.0611	0.0710	0.0811
E_p , эВ	Эксперимент	18.6	18.0	17.7	17.5	17.1
	Расчет	16.8	16.9	16.9	16.7	16.7
$\Delta E_{0.5}$, эВ	Эксперимент	18.6	15.7	11.9	9.9	7.9
	Расчет	19.4	16.0	11.5	9.0	7.8

Следует отметить, что если расчетные значения этого параметра при любых энергиях первичных электронов близки к соответствующим значениям для чистого кремния, то экспериментальные величины монотонно уменьшаются от 18.6 эВ, что меньше, чем в чистом диоксиде кремния до 17.1 эВ, что несколько больше, но ближе к значению в чистом кремнии. Возможно, эти расхождения расчетов и эксперимента связаны с несовершенством модели, используемой для компьютерного моделирования.

В основном, как следует из полученных результатов, при выбранном распределении SiO₂ и Si по толщине структуры получено достаточно хорошее согласие эксперимента с расчетом для всех значений энергии первичных электронов.

Рассмотрены также варианты задания распределения объемных долей компонентов в виде линейной функции или экспоненциальных функций с различными показателями экспоненты. Результаты расчетов для этих случаев, соответствующие наилучшему согласию между моделью и экспериментом представлены на рисунке 4.27. Для наглядности масштаб по толщине структур соответствует рисунку 4.25.

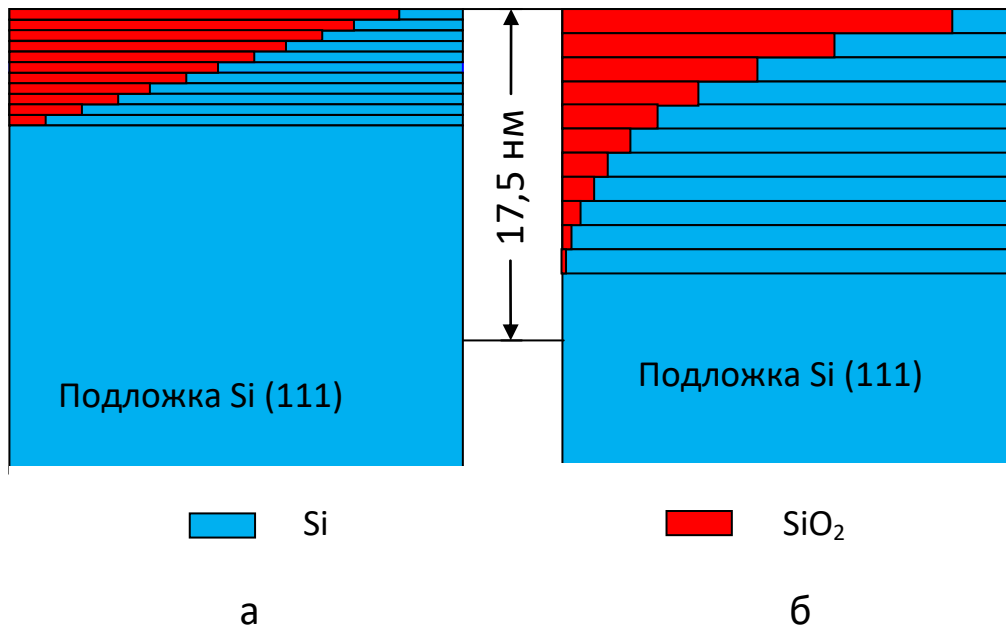


Рисунок 4.27. Профили молярных концентраций Si и SiO₂:

а – линейное распределение; б – экспоненциальное распределение

При расчетах в этом случае варьировались концентрации компонентов в верхнем слое, его толщина, а также общая толщина последующих десяти слоев с заданным законом распределения объемных концентраций.

В таблице 4.12 представлены результаты, характеризующие соответствие экспериментальных и расчетных спектров при всех энергиях первичных электронов для различных распределений компонентов в структуре SiO₂/Si(111).

Наилучшее согласие между экспериментом и расчетом получено при моделировании распределения компонентов в исследуемом образце многослойной структурой с однородным распределением кремния и диоксида кремния в каждом слое. Наихудшее - с линейным распределением по толщине структуры. Эффективная толщина диоксида кремния в поверхностном слое, несмотря на то, что общая толщина структуры отличается более чем в два раза (от 17.5 нм для многослойного распределения до 6.16 нм для линейного) достаточно близки и согласуются с результатами эллипсометрических измерений.

Таблица 4.12

Итоговые результаты расчетов спектров сечения неупругого рассеяния электронов для разных распределений концентраций Si и SiO₂

Распределение компонентов	$\sqrt{\sum_i (\lambda K_{\max}^{\text{exp}} - \lambda K_{\max}^{\text{mod}})^2}$, эВ ⁻¹	Эффективная толщина SiO ₂ , нм
Многослойная структура с однородным распределением компонентов в каждом слое	$1.07 \cdot 10^{-3}$	3.76
Трехслойная структура с линейным распределением в интерфейсе	$2.73 \cdot 10^{-3}$	2.86
Трехслойная структура с экспоненциальным распределением в интерфейсе	$1.50 \cdot 10^{-3}$	3.21

Графическое представление распределения компонентов в структуре SiO₂/Si(111) показано для различных вариантов расчета на рисунке 4.28. Многослойное и экспоненциальное распределения близки между собой до глубин приблизительно 60 нм. Более высокая концентрация SiO₂ на расстояниях больших, чем 60 нм приводит к лучшему соответствию расчетных и экспериментальных спектров. Линейное распределение концентраций может быть использовано для грубой оценки профиля концентраций в структуре SiO₂/Si(111).

Таким образом, предложенная методика определения распределения концентраций в двухкомпонентной слоистой структуре SiO₂/Si(111) путем сравнения экспериментальных и расчетных спектров сечения неупругого рассеяния отраженных электронов, полученных при разных энергиях первичных электронов, позволяет определить распределение диоксида кремния и кремния в данной структуре.

Эта методика может быть применена и для других слоистых структур, содержащих до трех компонент с достаточно отличающимися спектрами сечения неупругого рассеяния электронов.

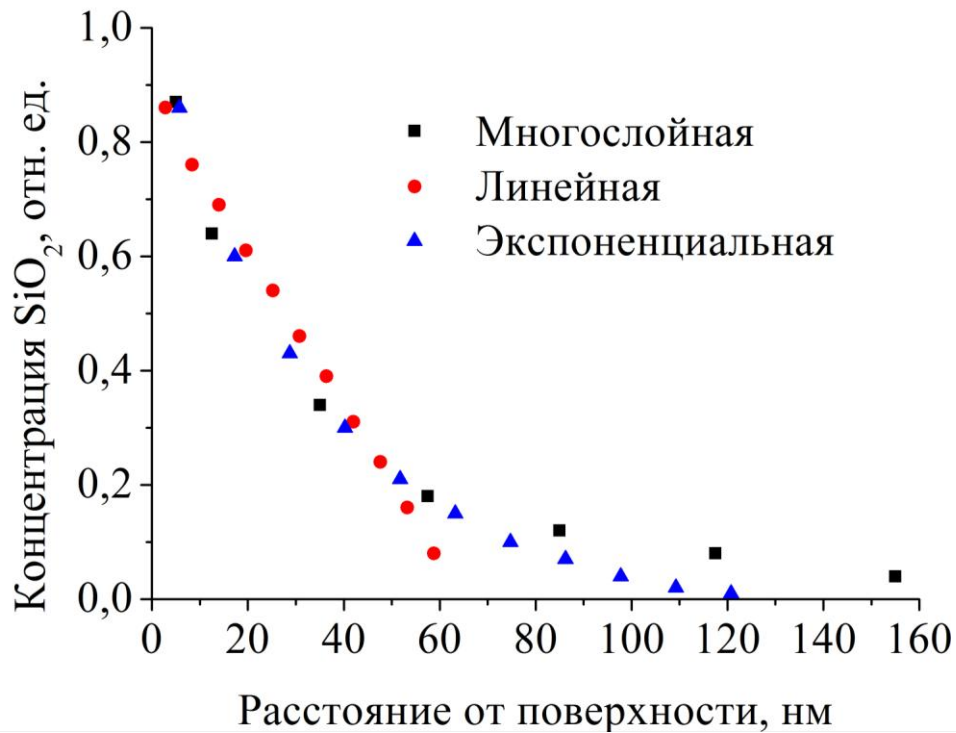


Рисунок 4.28. Зависимости концентрации SiO_2 в структуре $\text{SiO}_2/\text{Si}(111)$ при разных профилях распределения по толщине

Выводы к главе 4

Проведен детальный анализ исследований кремниевых структур и диоксида кремния методами РФЭС, ЭОС, СХПЭЭ и спектроскопии сечения неупругого рассеяния электронов. Идентифицированы все наблюдаемые пики в интегральных и дифференциальных спектрах ХПЭЭ. Получено хорошее согласие с литературными данными.

Положение основного максимума в спектрах сечения неупругого рассеяния электронов в SiO_2 , в отличие от Si , для представлений спектров, как в интегральной, так и в дифференциальной формах, заметно смещается в сторону высоких энергий потерь с возрастанием энергии первичных электронов. Смещение результирующего максимума в спектре можно связать с изменением относительных интенсивностей близко расположенных отдельных пиков с возрастанием энергии первичных электронов. Такое относительное изменение

интенсивностей пиков может быть связано с различной природой потерь. Интенсивности объемных и поверхностных потерь ведут себя противоположным образом с изменением энергии первичных электронов и, как следствие, с изменением глубины анализа.

Для тонких слоев диоксида кремния на кремнии предложен и апробирован метод определения толщины слоя SiO_2 из сравнения экспериментальных спектров сечения неупругого рассеяния электронов с расчетными, полученными компьютерным моделированием спектров сечения неупругого рассеяния электронов в рамках модели диэлектрического отклика.

Для пленок диоксида кремния толщиной более 2 нм необходимо учитывать распределение материалов пленки и подложки на границе раздела. В данной главе обосновывается предложенный автором алгоритм моделирования спектров для слоистых структур с произвольным количеством слоев, произвольной толщиной каждого слоя и переменной концентрацией компонентов в каждом слое. Поскольку увеличение энергии первичных электронов приводит к возрастанию вклада в итоговый спектр сечения неупругого рассеяния электронов рассеянных в более глубоких слоях структуры, то истинное распределение компонентов определялось из условия наилучшего совпадения экспериментальных и расчетных спектров для разных энергий первичных электронов.

Разработанная методика определения распределения концентраций в двухкомпонентной слоистой структуре SiO_2/Si позволяет однозначно определить распределение диоксида кремния и кремния в данной структуре. Эта методика может быть применена и для других слоистых структур, содержащих до трех компонент с достаточно отличающимися спектрами сечения неупругого рассеяния электронов.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СТРУКТУР $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$, $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$, $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$

Соединения полупроводников IV группы с переходными металлами, сочетающие полупроводниковые и магнитные свойства, являются весьма перспективными для практического применения в устройствах опто- и спинтроники [109,110]. Работа последних основана на использовании спиновых свойств носителей заряда [111-113].

В последнее время интенсивно исследуются гетероструктуры, состоящие из чередующихся слоев железа и кремния толщиной несколько нанометров. Исследование межслоевого обменного взаимодействия между ферромагнитными слоями через неферромагнитную прослойку представляет не только практический, но и фундаментальный интерес [114-116].

Пленки силицидов марганца на полупроводниковой подложке перспективны для применения в энергонезависимых элементах памяти. Также, покрытия силицидов марганца на кремниевых подложках обеспечивают инжекцию спин-поляризованных носителей тока из ферромагнитного металла в полупроводниковый материал.

Получение и исследование гетероструктур систем Fe/Si и Mn/Si представляет значительные трудности, связанные с заметной взаимной диффузией металлов и кремния и возможностью образования различных силицидов на границах раздела слоев, что приводит к существенным изменениям физических характеристик гетероструктур. Методы электронной спектроскопии, такие как ЭОС, РФЭС и СХПЭЭ, наиболее хорошо подходят в силу своей поверхностной чувствительности для анализа элементного состава и образования

химических соединений в тонких слоях и многослойных структурах. В литературе имеются работы, посвященные исследованию пленок железа и марганца на кремниевых подложках и их соединений методами электронной спектроскопии [101,117,118]. В основном, в этих работах используется традиционный подход анализа электронных спектров по изменению положения и интенсивности пиков в зависимости от соотношения концентраций железа и кремния и условий эксперимента. Часто эффективность данного подхода низка вследствие незначительного изменения электронных спектров от химического состояния элементов. Так, например, изменение энергетического положения объемных плазмонных потерь в различных силицидах железа отличается приблизительно на 1 эВ при ширине пиков в несколько электронвольт, что делает затруднительным изучение формирования различных химических соединений методом СХПЭЭ на границах раздела системы Fe/Si. В то же время, анализ экспериментальных результатов [1,16,79] показывает, что максимальные значения дифференциального сечения рассеяния кремния и железа отличаются более чем в два раза. Кроме того, форма зависимости сечения от энергии потерь и положение его максимума существенно отличаются для этих материалов. Это может служить основанием для использования в количественном анализе элементного состава и химического состояния элементов данных систем дифференциального сечения неупругого рассеяния электронов.

Двухкомпонентные структуры $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ интенсивно исследуются в последние годы как важный материал для разработки на их основе устройств нано- и оптоэлектроники. Напряженные слои твердых растворов германия и кремния, выращенные в процессе эпитаксиального роста на кремниевых подложках, находят применение в конструировании устройств сверхвысокочастотной электроники, фотодетекторов инфракрасного диапазона на квантовых ямах, структур металл-оксид-полупроводник [119]. Фотоприемники на основе гетероструктур Si/Ge с встроенными квантовыми точками (КТ) германия способны работать в широком диапазоне длин волн, начиная с ближней инфракрасной области и заканчивая дальним инфракрасным диапазоном спектра

[120,121]. Исследования полупроводниковых гетероструктур с КТ не только открывают перспективы создания принципиально новых устройств нанoeлектроники и нановольтаики, но и приведут к уменьшению сложности и стоимости будущей высокоэффективной электроники [122,123].

Твердые растворы $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ с различным содержанием Ge используются в качестве буферных слоев при формировании островков германия на Si(100). Вариации состава и толщины непрерывного слоя твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$; являющегося потенциальной ямой для носителей заряда, позволяют контролировать энергетическую структуру системы «квантовая точка - слой твердого раствора» [124,125]. Результаты изучения механизмов роста и морфологии поверхности островков германия, выращенных на буферных слоях системы Ge-Si приведены в [126]. Обзор современных теоретических представлений и экспериментальных результатов по самоорганизации квантовых точек системы Ge-Si на кремниевых подложках приведен в [127,128].

В отличие от системы Fe-Si спектры сечения неупругого рассеяния электронов в Si и Ge отличаются не столь значительно. Поэтому представляет интерес проанализировать возможность количественного анализа элементного состава твердых растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ методом спектроскопии сечения неупругого рассеяния электронов.

В данной главе представлены результаты исследований методом спектроскопии отраженных электронов (характеристических потерь энергии и сечения неупругого рассеяния электронов) двухкомпонентных структур $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$, [A8] $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$ [A14] и $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ [A15] с различными соотношениями составляющих компонент с целью изучения возможности нового подхода в количественном анализе двухкомпонентных систем из вычисленных по экспериментальным спектрам ХПЭЭ произведений средней длины неупругого пробега и дифференциального сечения неупругого рассеяния электронов.

5.1. Спектроскопия потерь энергии отраженных электронов системы Fe_xSi_{1-x}

Образцы для исследований готовились в камере подготовки образцов сверхвысоковакуумного Оже-спектрометра LAS-2000 фирмы RIBER термическим испарением кремния и железа на подложку Si(111) p-типа с сопротивлением 5-10 Ом·см и размерами $22 \times 5 \times 0,3 \text{ mm}^3$. Очистка поверхности подложки проводилась путем ее прогрева в течение 1-2 мин при 1200°C . Температуру контролировали с помощью оптического пирометра. В качестве источника атомов Fe использовалась полоска Ta с приваренными к ней кусочками Fe. Источником Si служила пластинка с такими же размерами, как и образец. Нагрев источников осуществлялся электрическим током. Скорость осаждения атомов Si составляла приблизительно 0.07 МС/min (МС - монослой). Состав пленок варьировался путем изменения скорости напыления Fe.

Были приготовлены 5 образцов системы Fe_xSi_{1-x} с разным атомным содержанием железа:

1.	Fe -100%	Fe	$x = 0.00$
2.	Fe – 70%, Si 30%	Fe-75 Si-25	$x = 0.70$
3.	Fe – 48%, Si 52%	Fe-50 Si-50	$x = 0.48$
4.	Fe – 22,5%, Si 77,5%	Fe-25 Si-75	$x = 0.22$
5.	Si 100%	Si	$x = 1.00$

Атомные концентрации определены из экспериментальных дифференциальных Оже-спектров методом коэффициентов элементной чувствительности со следующими коэффициентами элементной чувствительности, определенными из [103]:

Si (92 эВ)	1.00
Fe (47 эВ)	0.92
Fe (703 эВ)	0.59

Энергия первичного пучка при регистрации Оже-спектров составляла 3000 эВ. Для определения концентраций Fe и Si использовались Оже-пики Si (92 эВ) и Fe (703 эВ).

Осаждаемые пленки имели толщину не менее 10 МС. Рост на подложке происходил при комнатной температуре и давлении остаточных газов приблизительно $1 \cdot 10^{-7}$ Па.

Электронные спектры характеристических потерь энергии отраженных электронов получены в дифференциальном виде при энергии первичных электронов $E_0 = 300$ и 1600 эВ. Амплитуда модуляции составляла 0.3 В.

Оцифровка электронных спектров с бланка самописца осуществлена с помощью программы Graph Digitizer Version 1.9 (<http://www.geocities.com/graphdigitizer> (russian/english)). Привязка к значениям энергии электронов по оси ординат проводилась в соответствии с выражением:

$$E_i = E_1 + (A_i - A_1) \times (E_n - E_1) / (A_n - A_1), \quad (5.1)$$

где E_1 и E_n – начальные и конечные значения диапазона развертки спектра соответственно, A_i – значение по оси ординат i -ой точки графика после оцифровки. Графическая и математическая обработка оцифрованных спектров осуществлялась с помощью пакета Origin Pro 7.0.

На рисунке 5.1 в качестве примера показаны исходные дифференциальные спектры, включающие Оже-пики железа 47 эВ и кремния 92 эВ, а также пики характеристических потерь энергии электронов. Спектр регистрировался в интервале от 30 до 320 эВ, развертка 40 мВ/см, модуляция 0.3 В, чувствительность 1 мВ.

Исходные спектры характеристических потерь энергии электронов исследованных образцов, нормированные на упругий пик, приведены на рисунке 5.2.

В спектре чистого кремния отчетливо видны пики объемного и поверхностного плазмонов, хотя они и не разрешены полностью по энергии. В высокоэнергетической области спектра регистрируются пики кратных потерь.

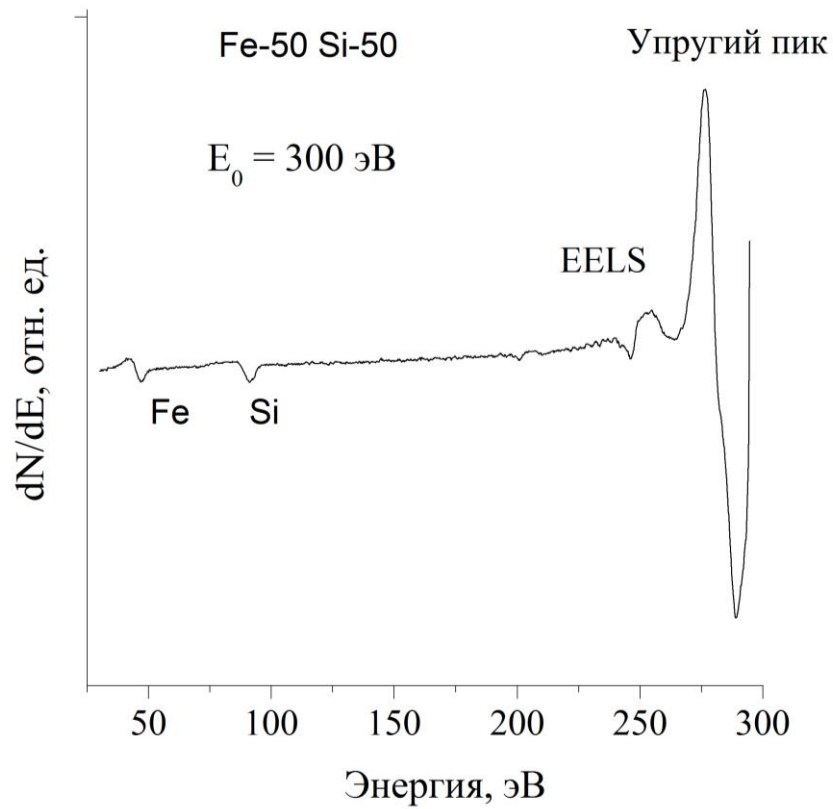


Рисунок 5.1. Оже пики, пики характеристических потерь энергии электронов и упругий пик для образца Fe-50 Si 50

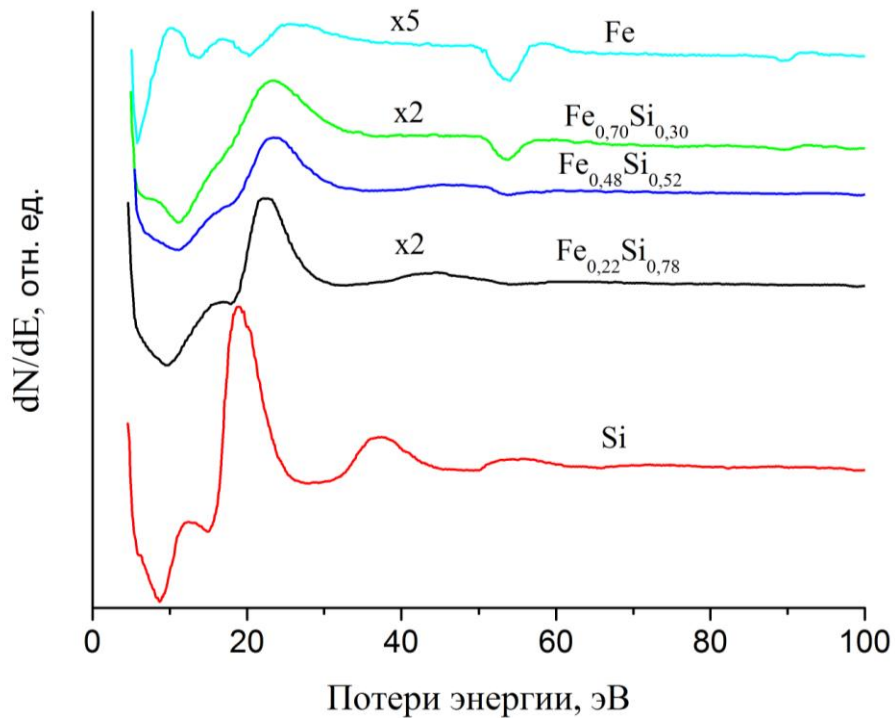


Рисунок 5.2. Спектры характеристических потерь энергии электронов двухкомпонентных структур Fe_xSi_{1-x}

С увеличением концентрации железа в образцах спектры характеристических потерь энергии электронов существенно меняются: заметно уменьшаются интенсивности кратных потерь, но появляются пики межзонных переходов, характерные для Fe: заметно меняется соотношение между интенсивностями поверхностного и объемного плазмонов, ухудшается их энергетическое разрешение; структура низкоэнергетической области спектра потерь железа становится более сложной.

Для количественного анализа спектров характеристических потерь экспериментальные спектры численно дифференцировались и положения пиков определялись по максимуму – d^2N/dE^2 (N – число электронов с энергией E). На рисунке 5.3 представлены экспериментальные спектры исследованных образцов при энергии первичных электронов равной 300 эВ. Основной пик потерь чистого кремния с энергией 17.0 эВ соответствует возбуждению объемного плазмона. Пики с энергиями 33.9 и 50.7 эВ обусловлены соответственно потерями на возбуждения двух- и трехкратных объемных плазмонов. Остальные пики, в соответствии с литературными данными [101], связаны с возбуждением поверхностных плазмонов (10.3 эВ) и межзонным переходом E_2 (6.3 эВ) в кремнии. В спектре чистого железа также наблюдаются характерные для этого материала пики [118]. Пик с энергией 22.5 эВ связан с возбуждением объемного плазмона, поверхностному плазмону соответствуют потери 15.0 эВ. Пик с энергией 7.6 эВ обычно связывают с переходами с края $3d$ -зоны Fe в незаполненные состояния на 1.5 эВ выше энергии Ферми. Пик с энергией 55.5 эВ соответствует межзонному переходу M_{23} в железе. Количественная интерпретация спектров промежуточных составов существенно затруднена ввиду сложности спектров исходных материалов и большой шириной пиков потерь. Можно отметить только монотонное уменьшение пика межзонного перехода в железе с уменьшением концентрации этого элемента в композитной структуре.

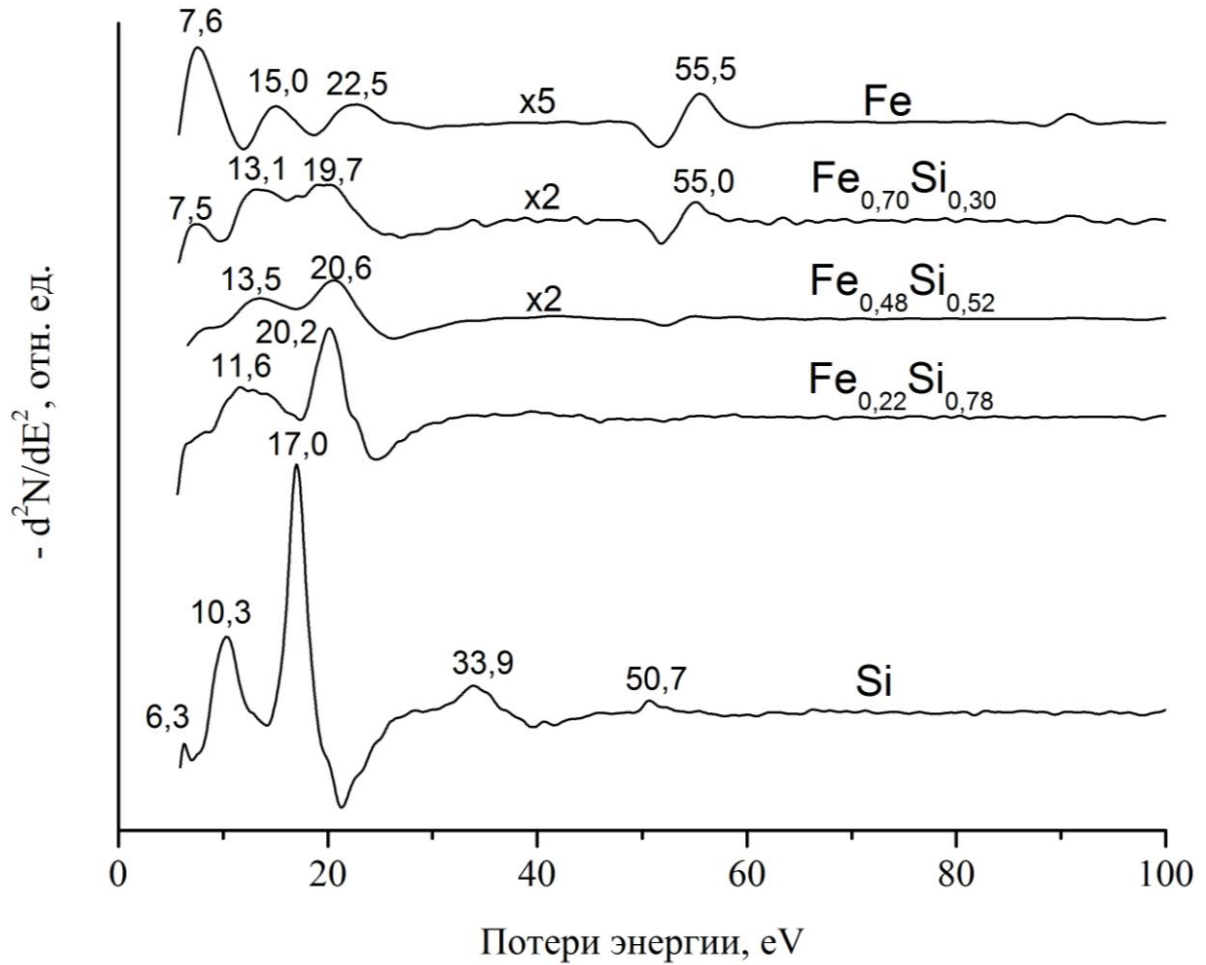


Рисунок 5.3. Спектры ХПЭЭ системы Fe_xSi_{1-x} при энергии первичных электронов 300 эВ

Цифрами обозначены энергии потерь в электронвольтах

После вычитания аппаратной функции и численного интегрирования экспериментальные спектры обрабатывались в программном пакете QUASES™_XS_REELS в соответствии с алгоритмом, изложенным в главе 2 для нахождения произведения средней длины неупругого пробега электронов λ и сечения неупругого рассеяния $K(E_0, T)$, где E_0 – первичная энергия электрона, T – энергия потерь.

На рисунке 5.4 представлены результаты обработки экспериментальных спектров слоев чистого кремния и железа при энергии первичных электронов 300 эВ. Полученные результаты качественно и количественно хорошо согласуются с известными литературными данными [1,16,79].

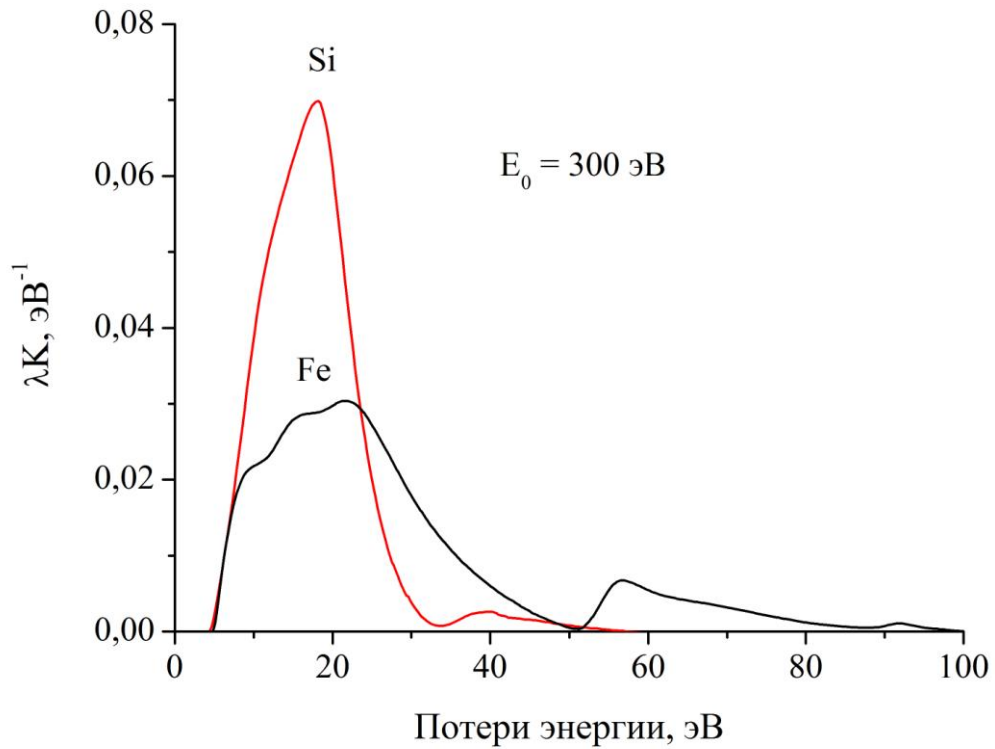


Рисунок 5.4. Спектры сечения неупругого рассеяния для Si и Fe, вычисленные из экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов. $E_0 = 300$ эВ

Как уже отмечалось выше, максимальные значения зависимостей $\lambda K(T)$, которые являются количественной мерой вероятности потерять энергию (на единицу энергии), при энергии потерь соответствующей максимуму, при однократном рассеянии, т.е. при прохождении электроном расстояния, равном средней длине неупругого пробега для кремния и железа существенно отличаются. Поскольку эти максимальные значения λK_{\max} определяются из спектров сечения неупругого рассеяния электронов в абсолютных, а не в относительных единицах, как в спектрах характеристических потерь энергии отраженных электронов (рисунок 5.2) первые для количественного анализа оказываются предпочтительными по отношению ко вторым.

Для образцов с промежуточным составом максимальное значение спектров сечения неупругого рассеяния электронов возрастает с увеличением концентрации кремния в двухкомпонентной структуре (рисунок 5.5).

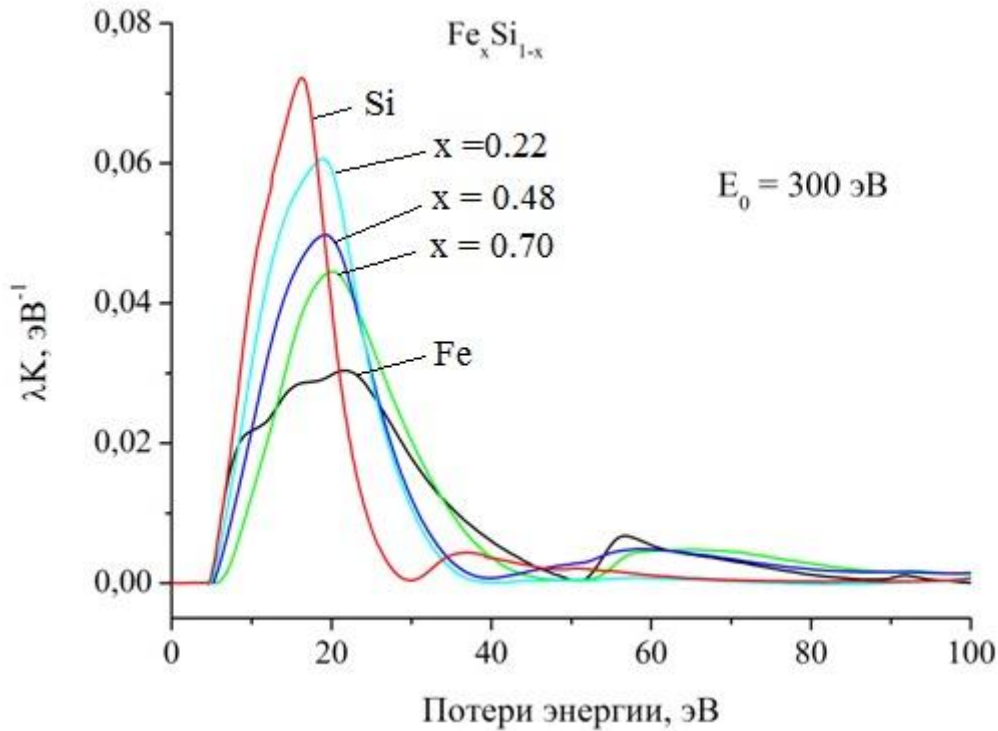


Рисунок 5.5. Спектры сечения неупругого рассеяния электронов $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$

Аналогичные результаты получены для энергии первичных электронов 1600 эВ.

Зависимости максимальных значений произведения средней длины неупругого пробега электронов и дифференциального сечения неупругого рассеяния от содержания железа для энергии первичных электронов 300 и 600 эВ представлены на рисунке 5.6. Как видно из приведенных результатов, для обеих энергий первичных электронов наблюдается линейная зависимость.

Проведенное нами моделирование зависимости $\lambda K(T)$ для Si и Fe с использованием разработанной нами компьютерной программы (глава 2) показало увеличение максимального значения $\lambda K(T)_{\max}$ для кремния от 0.080 эВ^{-1} при $E_0 = 300 \text{ эВ}$ до 0.092 эВ^{-1} с увеличением E_0 до 1600 эВ. Для Fe получена обратная зависимость: $\lambda K(T)_{\max}$ уменьшается от 0.027 до 0.022 эВ^{-1} при возрастании энергии первичных электронов с 300 до 1600 эВ. Эти результаты согласуются с экспериментально наблюдаемыми изменениями угла наклона прямой на рисунке 5.6 для разных энергий первичных электронов.

Мы провели также моделирование сечения неупругого рассеяния структуры $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$ в зависимости от объемной концентрации железа (рисунок 5.7). Для моделирования использовали, полученные с помощью программы «Fit_A ω » параметры диэлектрических функций для чистых образцов кремния и железа. Расчетные зависимости максимума произведения длины свободного неупругого пробега и дифференциального сечения неупругого рассеяния электронов также показывают линейную зависимость этого максимума от концентрации компонентов (рисунок 5.8).

Из результатов, представленных на рисунке 5.5, видно, что энергия потерь T_{max} , при которой наблюдается максимум потерь энергии, существенно зависит от состава двухкомпонентной композитной структуры.

На рисунке 5.8 представлены экспериментальная и расчетная зависимости T_{max} от состава. Из этих результатов ясно, что моделирование данной двухкомпонентной структуры, как смесь железа и кремния не согласуется с экспериментально наблюдаемой зависимостью положения максимума энергетических потерь в спектре сечения неупругого рассеяния электронов от концентраций составляющих элементов. Действительно, в эксперименте наблюдается монотонное, в первом приближении, линейная зависимость T_{max} от концентрации Si, в то время как при моделировании уже при объемной концентрации кремния выше 10% доминирующим в спектре становится вклад кремния (см. также рис. 5.7), что определяет независимость положения максимума от дальнейшего увеличения концентрации кремния. Возможно, это несоответствие связано с образованием при формировании исследованных структур различных силицидов железа.

Детально вопрос о возможности формирования различных силицидов железа в слоистых структурах Fe-Si и их влияние на спектры сечения неупругого рассеяния электронов будет рассмотрен в главе 7.

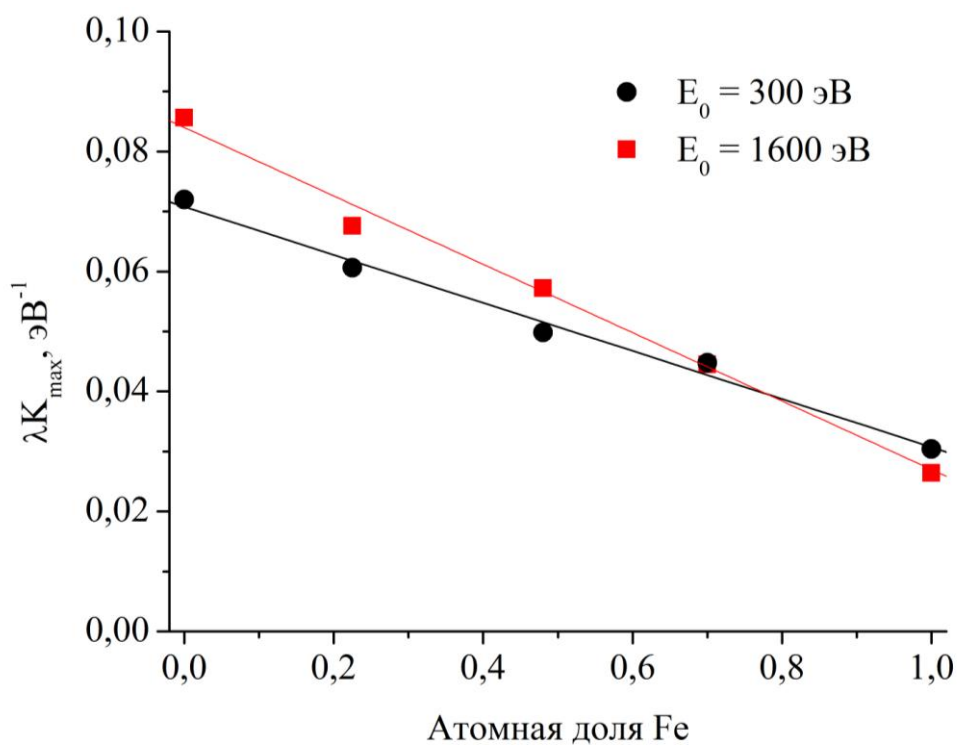


Рисунок 5.6. Зависимости $\lambda K(T)_{\max}$ от содержания Fe при разных значениях энергии первичных электронов

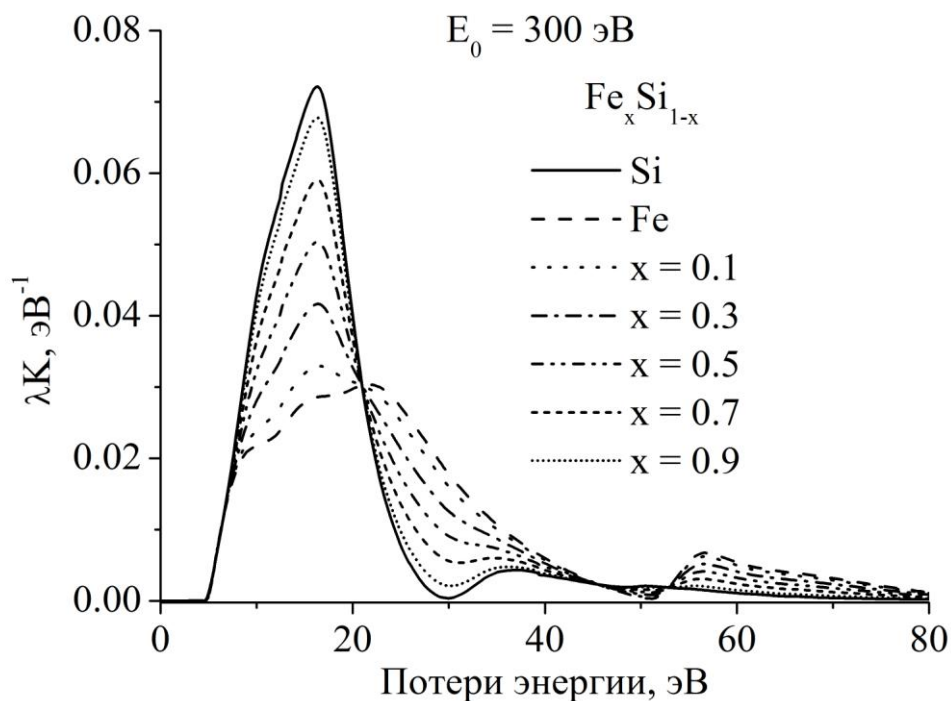


Рисунок 5.7. Расчетные спектры структуры Fe_xSi_{1-x} для разных объемных концентраций Fe

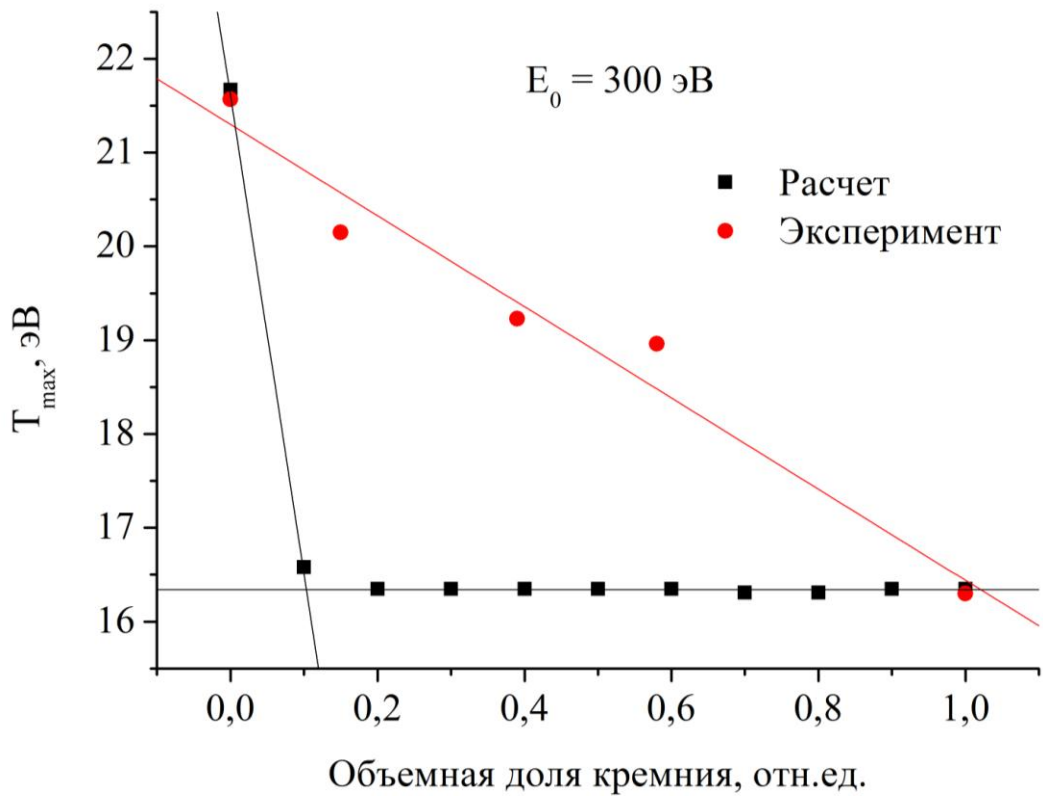


Рисунок 5.8. Экспериментальные и расчетные зависимости максимума в спектре сечения неупругого рассеяния электронов структуры $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$

Полученные экспериментальные результаты показывают, что для системы $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$ величина произведения средней длины неупругого пробега и дифференциального сечения неупругого рассеяния электронов, определяемая из экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов, может служить количественной мерой определения элементного состава композитной среды из градуировочной зависимости $\lambda \cdot K_{\max}$ для эталонных образцов.

5.2. Спектроскопия потерь энергии отраженных электронов системы $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$

В данном разделе приводятся результаты исследования композитных структур марганца с кремнием с различными атомными соотношениями марганца и кремния методом спектроскопии потерь энергии отраженных электронов. Проанализирована возможность определения элементного состава этих структур

из спектров сечения неупругого рассеяния электронов, как это было ранее показано для структуры $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$.

Серия образцов с атомными концентрациями марганца 0; 0.13; 0.20; 0.45; 0.60 и 1 были получены в камере приготовления образцов сверхвысоковакуумного спектрометра LAS-2000 по методике, описанной выше для структур $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$. Атомные концентрации определены из экспериментальных дифференциальных оже-пиков Si (92 эВ) и Mn (40 эВ) методом коэффициентов элементной чувствительности. Осаждаемые пленки имели толщину не менее 5 нм. Рост на подложке происходил при комнатной температуре и давлении остаточных газов приблизительно $1 \cdot 10^{-7}$ Па.

Электронные спектры характеристических потерь энергии отраженных электронов получены в дифференциальном виде при энергии первичных электронов $E_0 = 600$ и 1200 эВ. Амплитуда модуляции составляла 0.3 В.

На рисунках 5.9 и 5.10 представлены экспериментальные спектры исследованных образцов при энергиях первичных электронов 600 и 1200 эВ соответственно.

Спектры образца чистого кремния при обеих энергиях первичных электронов содержат большое количество (до шести) пиков кратных потерь на возбуждение объемных плазмонов (пики 1, 2, 3 и т.д. рисунки 5.9 и 5.10). Для образца с содержанием марганца 13% спектры потерь энергии отраженных электронов также подобны тем, что наблюдаются в чистом кремнии, но их интенсивность меньше. С увеличением концентрации Mn интенсивности пиков объемных плазмонов и их количество уменьшаются, и при содержании марганца 60% в спектре наблюдается дополнительный пик при энергии приблизительно 50 эВ. В образце чистого марганца этот пик увеличивает свою интенсивность и появляется заметный дополнительный пик при энергии потерь приблизительно 80 эВ.

Сравнение относительных интенсивностей пиков низкоэнергетических потерь, полученных при разных энергиях первичных электронов и, следовательно, для разной глубины выхода неупругих электронов

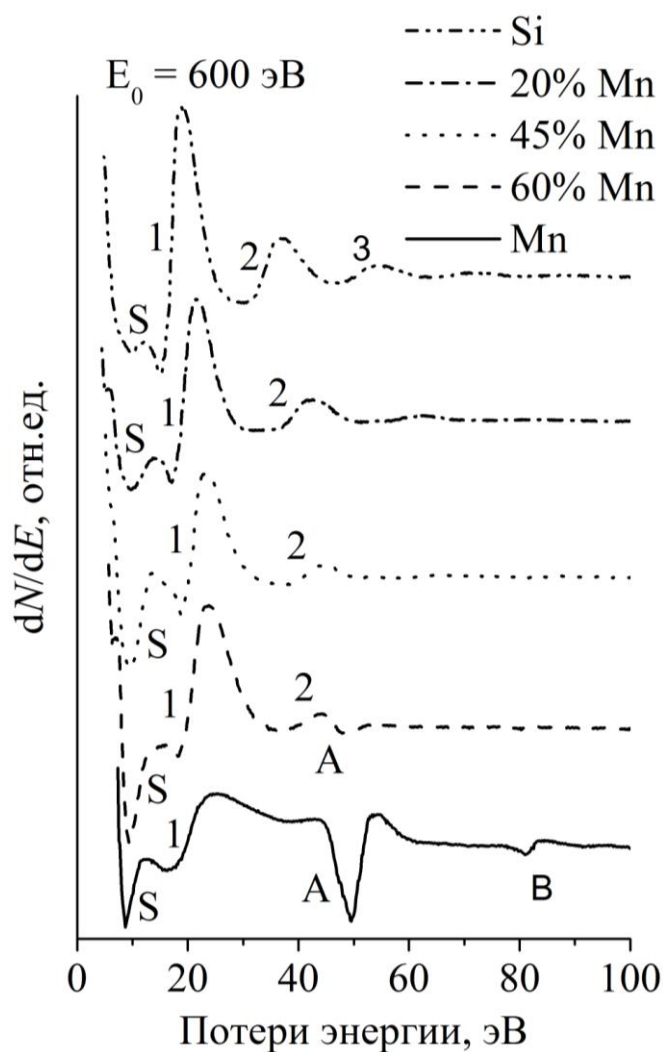


Рисунок 5.9. Спектры потерь энергии отраженных электронов образцов с разным содержанием марганца, полученные при энергии первичных электронов 600 эВ

свидетельствует о поверхностной природе пиков, обозначенных на рисунках 5.9 и 5.10 как S.

Для количественного анализа спектров характеристических потерь экспериментальные спектры численно дифференцировались и положения пиков определялись по максимуму – d^2N/dE^2 (N – число электронов с энергией E).

В таблице 5.1 приведены значения энергетических потерь для каждого пика при энергии первичных электронов 1200 эВ.

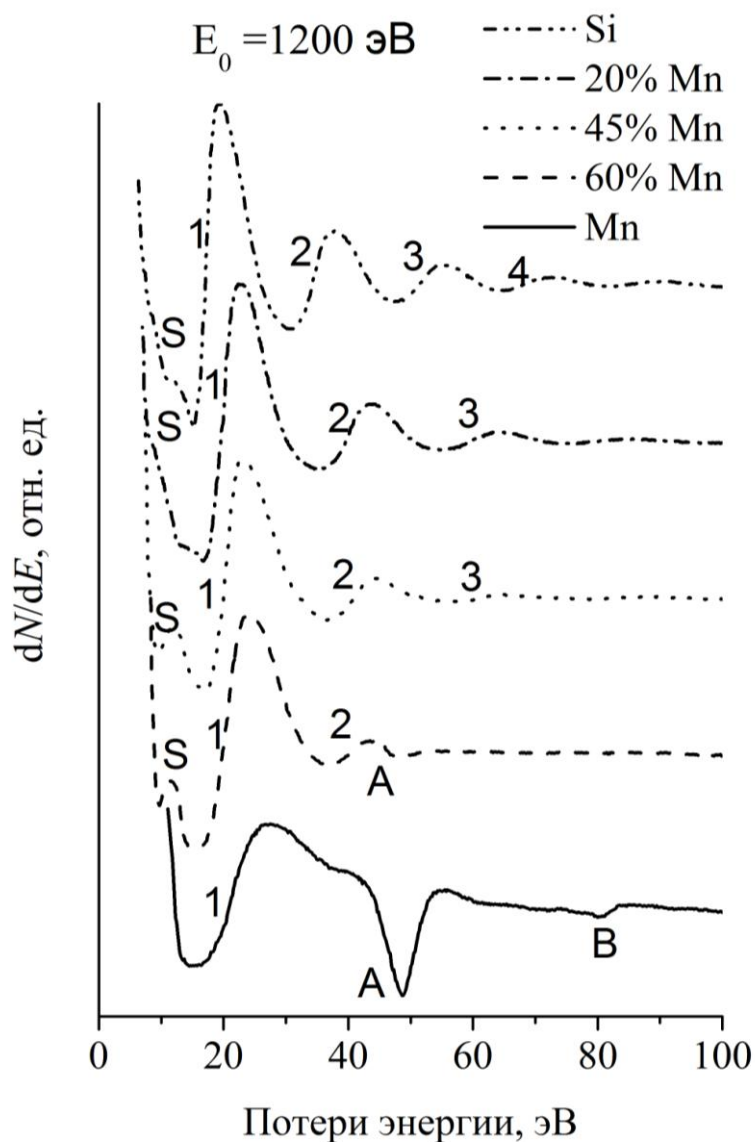


Рисунок 5.10. Спектры потерь энергии отраженных электронов образцов с разным содержанием марганца, полученные при энергии первичных электронов 1200 эВ

Для образца чистого кремния энергия объемного плазмона, вычисленная как средняя величина из 6 пиков с учетом их кратности, составила 17.2 эВ, что хорошо согласуется с многочисленными литературными данными [101]. С увеличением концентрации марганца энергия объемного плазмона растет до значения 20.9 эВ, характерного для чистого марганца (рисунок 5.11).

Таблица 5.1

Энергии пиков потерь энергии отраженных электронов в образцах с разным содержанием марганца, вычисленные по спектрам d^2N/dE^2 при энергии первичных электронов 1200 эВ

Образец	Энергии пиков потерь, эВ								
	S	1	2	3	4	5	6	A	B
Si	11.7	17.4	34.5	51.8	67.8	86.2	101.7	-	-
13% Mn	10.5	17.5	35.0	53.3	72.0	-	-	-	-
20% Mn	11.3	20.2	40.0	60.1	80.4	-	-	-	-
45% Mn	10.7	20.6	40.5	61.21	-	-	-	-	-
60% Mn	10.3	20.9	41.2	-	-	-	-	50.8	-
Mn	9.7	20.9	-	-	-	-	-	50.4	81.9

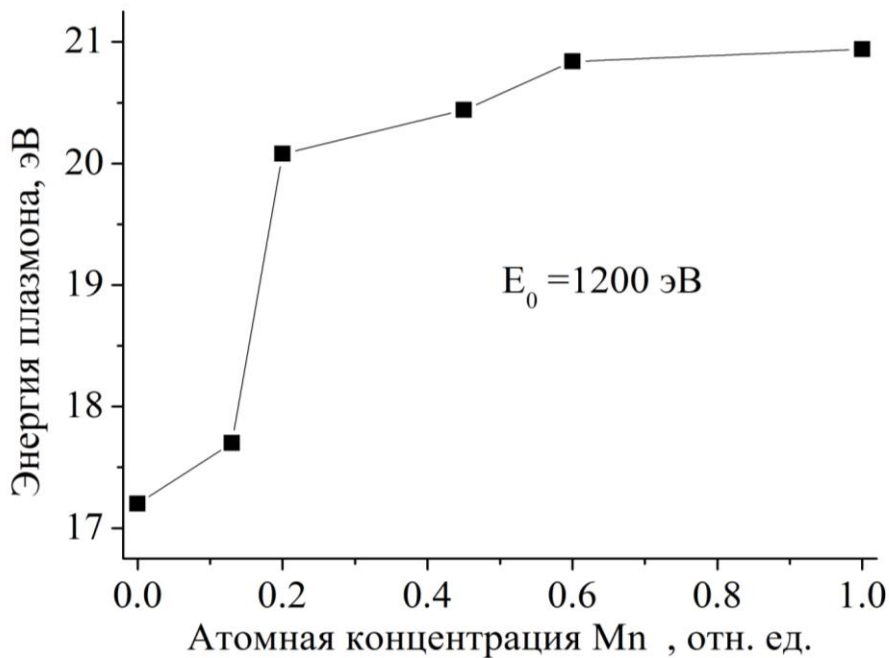


Рисунок 5.11. Зависимость энергии объемного плазмона от относительной атомной концентрации марганца

Обращает на себя внимание значительное увеличение энергии плазмона при возрастании концентрации марганца от 13% до 20%. Ошибка измерений исключена, т.к. в первом случае значение получено как среднее для 5 пиков, а во втором – 4. Возможно, это связано с образованием в процессе роста композитных структур Mn_xSi_{1-x} для $x \geq 0.2$ силицидов марганца. Авторами работы [110] сделан вывод о формировании на границе раздела кремниевая подложка – марганцевая пленка моносилицида марганца.

Поскольку энергии потерь поверхностных возбуждений вычислены из единственного пика для каждого исследованного образца, то погрешность этой величины значительно больше, чем для объемного плазмона. Другая причина относительно высокой погрешности определения энергии поверхностных потерь связана с плохим разрешением и малой интенсивностью этих пиков. Поэтому трудно сделать какие-либо определенные заключения об изменении поверхностных потерь с ростом концентрации марганца в композитных структурах Mn_xSi_{1-x} .

Два пика высокоэнергетических потерь, появляющиеся в чистом марганце и образце $Mn_{0.6}Si_{0.4}$ могут быть связаны с переходами с энергетических уровней марганца. Пик с потерями вблизи 50 эВ может быть связан с переходом электронов с уровня $Mn M_{2,3}$, энергия связи которого 49 эВ [44]. Возбуждение электронов в марганце с уровня M_1 должно приводить к потерям близкими к энергии связи этого уровня 84 эВ. Так же, как и в случае поверхностных потерь, точность определения энергий высокоэнергетических потерь сравнительно невелика ввиду малой интенсивности и большой ширины этих пиков.

Более точную количественную информацию об интенсивности возбуждения объемных плазмонов можно получить, как нами было показано ранее для системы Fe_xSi_{1-x} (см. предыдущий раздел), из спектров сечения по потерям энергии неупругого рассеяния отраженных электронов.

Из экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов после вычитания аппаратной функции и численного интегрирования с помощью программного пакета QUASES™ XS REELS получены спектры сечения

неупругого рассеяния электронов для каждого их исследованных образцов и для разной энергии первичных электронов. На рисунке 5.12 представлены результаты расчетов из экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов спектров сечения неупругого рассеяния электронов при энергии первичных электронов 1200 эВ для эталонных образцов кремния и марганца и композитных структур системы Mn-Si с разным содержанием марганца. Энергетические положения максимумов в спектрах сечения неупругого рассеяния электронов соответствуют энергии однократных потерь на возбуждение объемного плазмона.

Аналогичные результаты получены и для энергии первичных электронов 600 эВ.

Представленные результаты подтверждают сделанный нами ранее вывод для системы композитных структур Fe-Si, что спектры сечения неупругого рассеяния электронов более чувствительны к элементному составу структур, чем спектры потерь энергии отраженных электронов. В частности, максимумы в

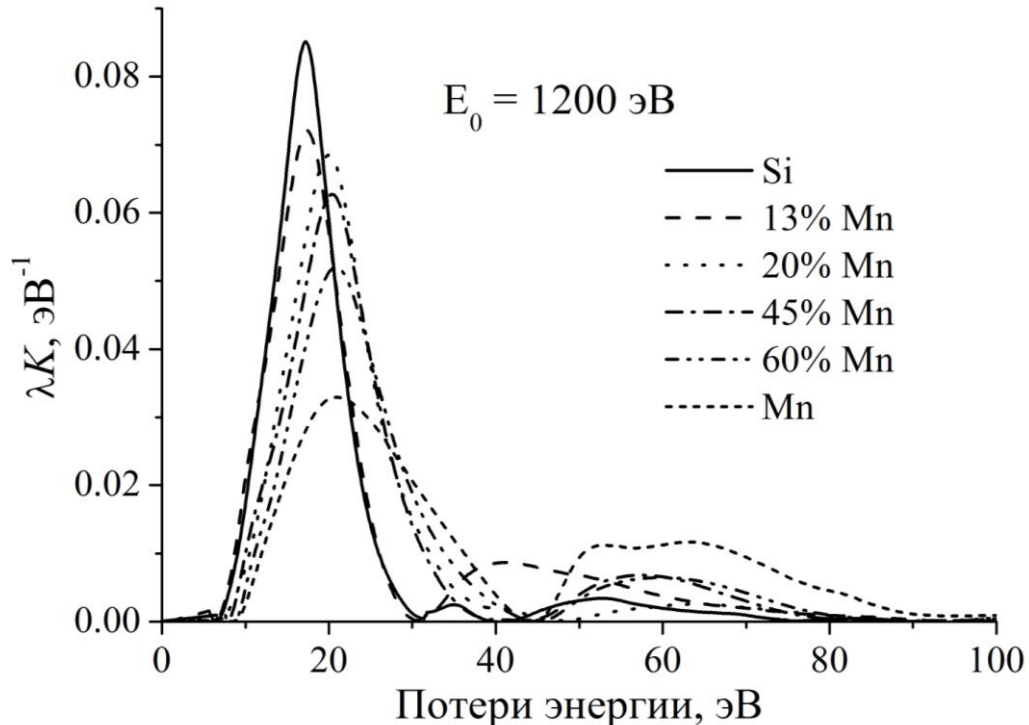


Рисунок 5.12. Спектры сечения неупругого рассеяния электронов с разной концентрацией марганца при энергии первичных электронов 1200 эВ

спектрах сечения неупругого рассеяния электронов для системы Mn-Si меняются от 0.085 эВ^{-1} для чистого кремния до 0.033 для чистого марганца, т.е. почти в 2.6 раза. В то же время, как следует из результатов, представленных в таблице, энергетическое положение пиков плазмонов меняется от 17.2 эВ для кремния до 20.9 эВ в марганце, т.е. менее чем на 20%. При достаточно большой ширине пиков плазменных потерь анализ состава композитных структур данной системы затруднителен.

На рисунке 5.13 представлены зависимости максимумов спектров сечения неупругого рассеяния электронов от содержания марганца в исследованных образцах для разных энергий первичных электронов. Эти зависимости достаточно хорошо аппроксимируются линейными функциями. Для энергии 600 эВ среднеквадратичное отклонение не превышает 0.002 эВ^{-1} , а для энергии 1200 эВ оно не намного выше 0.003 эВ^{-1} .

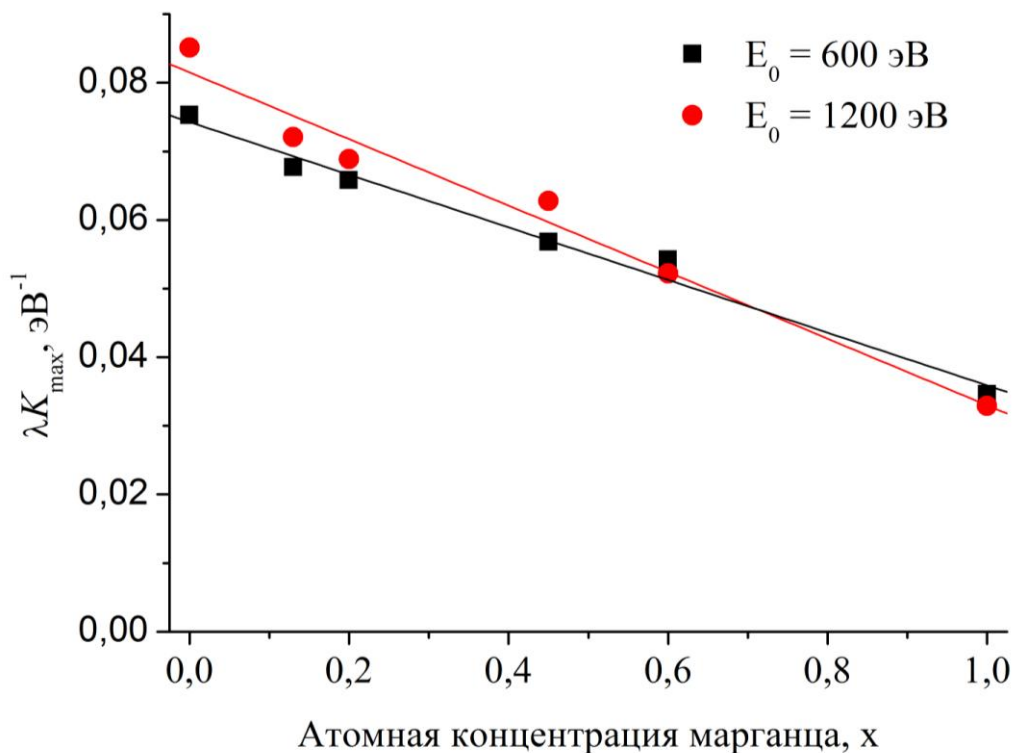


Рисунок 5.13. Зависимости максимумов спектров сечения неупругого рассеяния от содержания марганца для разных энергий первичных электронов

Таким образом, градуировочные прямые в концентрационных зависимостях максимумов спектров сечения неупругого рассеяния по потерям энергии отраженных электронов могут быть использованы для количественного анализа элементного состава в композитной структуре Mn_xSi_{1-x} . Чувствительность этого метода значительно выше, чем в традиционном методе спектроскопии характеристических потерь энергии отраженных электронов.

5.3. Спектроскопия потерь энергии отраженных электронов твердых растворов Ge и Si

Чем существеннее отличаются спектры сечения неупругого рассеяния электронов в наноструктурах из различных материалов по значениям максимумов и их энергетических положений, тем существеннее будут зависеть измеряемые эффективные спектры от состава и структуры исследуемых образцов. В этой связи, для интерпретации результатов исследования структур системы Si/Ge методом спектроскопии сечения неупругого рассеяния электронов становится важной задачей систематического исследования спектров эталонных образцов чистых материалов Si и Ge.

Детальный обзор спектров потерь энергии отраженных электронов структур Ge, сформированных на монокристаллических подложках кремния ориентации (100) и (111) приведен в монографиях [101,129]. Анализ спектров потерь энергии отраженных электронов чистых поверхностей Si и Ge показывает, что пики потерь в этих материалах имеют близкие значения и одинаковое происхождение. Так в спектрах чистой поверхности Si(111)2×1 объемный плазмон имеет энергию 16.7 эВ, а поверхностный – 11.3 эВ. Кроме этих потерь наблюдаются также потери, связанные с межзонными переходами в кремнии (2.8 и 5.3 эВ) и пик с энергией 14.3 эВ, связанный с поверхностными состояниями. Для чистой поверхности кремния той же кристаллографической ориентации, но другой реконструкции (7×7) наблюдается поверхностный плазмон с энергией 10.8 эВ, объемный плазмон (17.5 эВ), межзонный переход (4.8 эВ) и переходы в

поверхностные состояния (7.1 и 14.7 эВ). В спектрах чистого кремния Si(100) 2×1 наблюдаются три интенсивных пика: 17.4 эВ (объемный плазмон), 11.4 эВ (поверхностный плазмон) и 4.8 эВ (межзонный переход) и два менее интенсивных пика 8.3 эВ и 14.7 эВ, связанных с потерями энергии при переходе в поверхностные состояния. В спектре поверхности Ge(100)2×1 той же кристаллографической ориентации и реконструкции энергия объемного плазмона равна 16.5 эВ, а поверхностного – 11.1 эВ. Пик межзонного перехода наблюдается в Ge(100)2×1 при энергии 4.8 эВ, а пики поверхностных состояниях – 8 и 9.4 эВ.

Результаты систематического изучения спектров низкоэнергетических потерь энергии электронов для чистых поверхностей германия ориентации (100) и (111) приведены в работе [130]. Спектры регистрировались при энергии первичных электронов 100 эВ. Для поверхности Ge(111)8×8 наиболее интенсивный пик соответствует объемному плазмону (16.3 эВ). Пик поверхностного плазмона проявляется в виде слабой особенности при энергии 11.2 эВ, что близко к теоретическому значению 11.5 эВ ($\hbar\omega_s = \hbar\omega_p / \sqrt{2}$). Другие интенсивные пики в спектре с энергиями 2.6, 5.0 и 8.5 эВ авторы работы связывают с межзонными переходами и поверхностными эффектами. Энергетические положения пиков с изменением энергии первичных электронов не изменяются, однако их относительные интенсивности существенно зависят от энергии первичных электронов. Так при энергии выше 500 эВ пики объемного и поверхностного плазмонов становятся доминирующими в спектре. При высоких энергиях также становятся важными потери, связанными с многократными возбуждениями плазмонов. В частности проявляется в этих условиях структура, обусловленная двукратными потерями энергии на возбуждение объемного плазмона при 33 эВ. При энергии первичных электронов 100 эВ вблизи потерь энергии 33 эВ наблюдается широкая область потерь (порядка 10 эВ). Эту особенность в спектре чистой поверхности германия авторы объясняют переходом d-электронов в свободные объемные или поверхностные состояния.

Для поверхности Ge(100)2×2 спектр потерь имеет качественно ту же структуру. Энергия объемного плазмона имеет значение 16.3 эВ. Энергия

поверхностного плазмона несколько больше, чем для поверхности Ge(111)8×8 и составляет 13.5 эВ. Межзонные переходы имеют энергию 2.5 и 4.5 эВ. Переход в поверхностное состояние имеет энергию и 8.9 эВ.

На рисунке 5.14 представлены спектры характеристических потерь энергии электронов монокристаллических подложек Si(100) и Ge(100). Спектры регистрировались с помощью сверхвысоковакуумного электронного спектрометра SPECS при энергии первичных электронов 1200 эВ после очистки поверхности ионами аргона в сверхвысоковакуумной камере. Как видно из приведенных результатов, спектры ХПЭЭ кремния и германия имеют одинаковую структуру.

Сравнительный количественный анализ пиков потерь энергии электронов в кремнии и германии был проведен после двукратного численного дифференцирования экспериментальных спектров (рисунок 5.15). Энергии основных пиков потерь энергии электронов обозначены на рисунке цифрами.

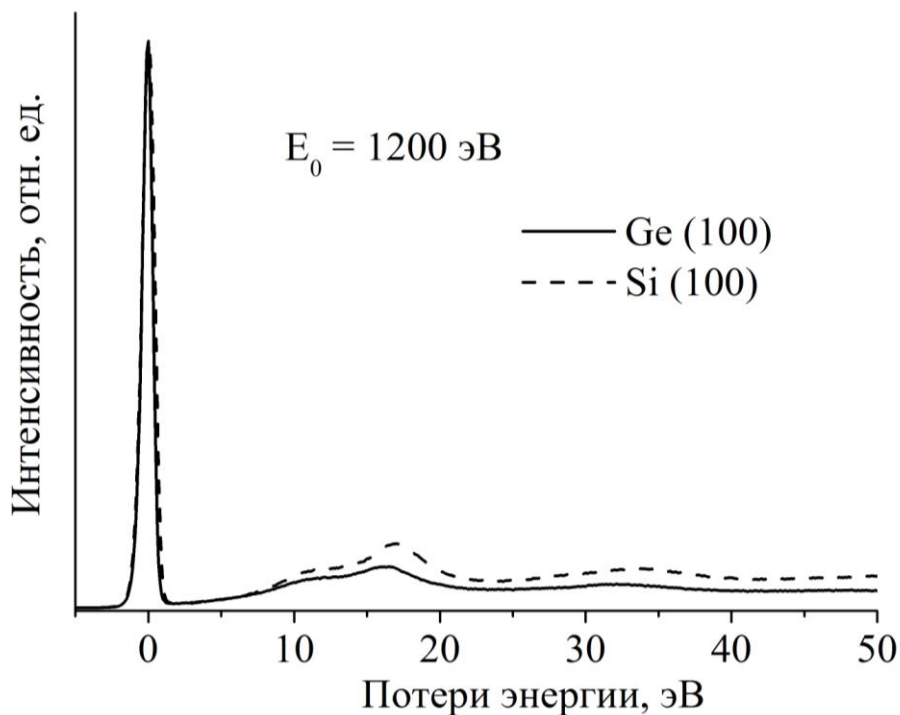


Рисунок 5.14. Нормированные на упругий пик спектры потерь энергии отраженных электронов образцов кремния и германия

Полученные результаты достаточно хорошо согласуются с литературными данными, приведенными выше.

Трудности количественной интерпретации спектров потерь энергии отраженных электронов композитных и слоистых структур системы Ge/Si связаны с тем, что спектры чистого кремния и германия имеют схожую структуру, значения энергетических потерь одинаковой природы в этих материалах имеют близкие значения, в ряде случаев их различие лежит в пределах погрешности измерений.

Из экспериментальных интегральных спектров потерь энергии отраженных электронов с помощью программного пакета QUASES™ XS REELS определены произведения средней длины неупругого пробега электронов λ и дифференциального сечения неупругого рассеяния $K(T)$.

Спектры сечения неупругого рассеяния электронов при энергии первичных электронов 1200 эВ так же, как и спектры характеристических потерь энергии

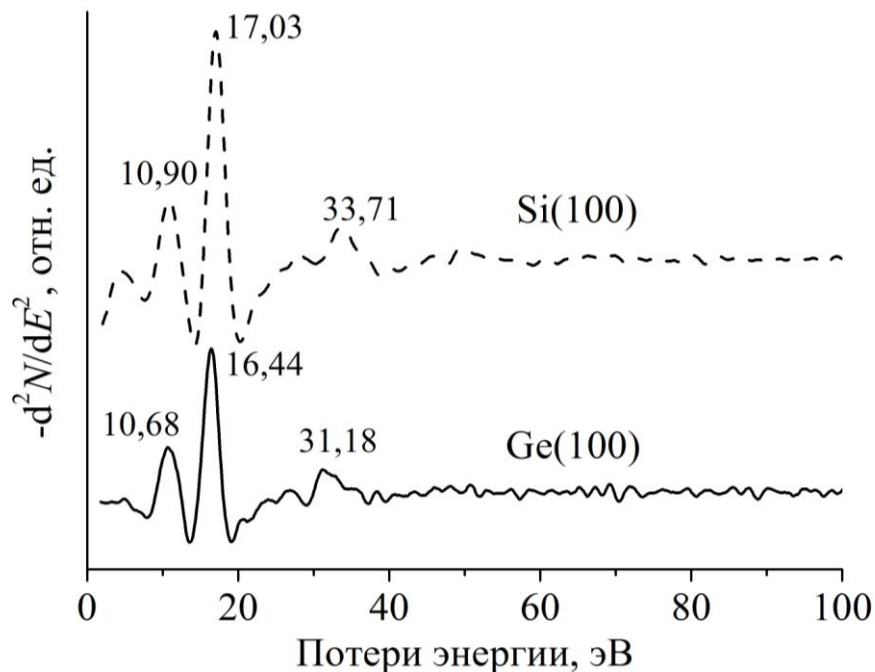


Рисунок 5.15. Дважды дифференцированные спектры характеристических потерь энергии электронов образцов Si и Ge

отраженных электронов не столь значительно отличаются, как в случае переходных металлов и кремния (рисунок 5.16).

В процессе детального изучения зависимостей спектров сечения неупругого рассеяния электронов в монокристаллических подложках кремния и германия от энергии первичных электронов обнаружено существенное различие в этих зависимостях (рисунок 5.17). Измерения проведены на сертифицированных подложках германия кристаллографической ориентации (100) производства фирмы Siegert Consulting e.K. (Германия) и промышленных подложках Si(100) КДБ – 7,5 отечественного производства.

Если для кремния наблюдается монотонное возрастание максимального значения спектра сечения неупругого рассеяния электронов с увеличением энергии первичных электронов, то в германии отчетливо регистрируется пик этой величины при энергии первичных электронов приблизительно $400 \div 450$ эВ.

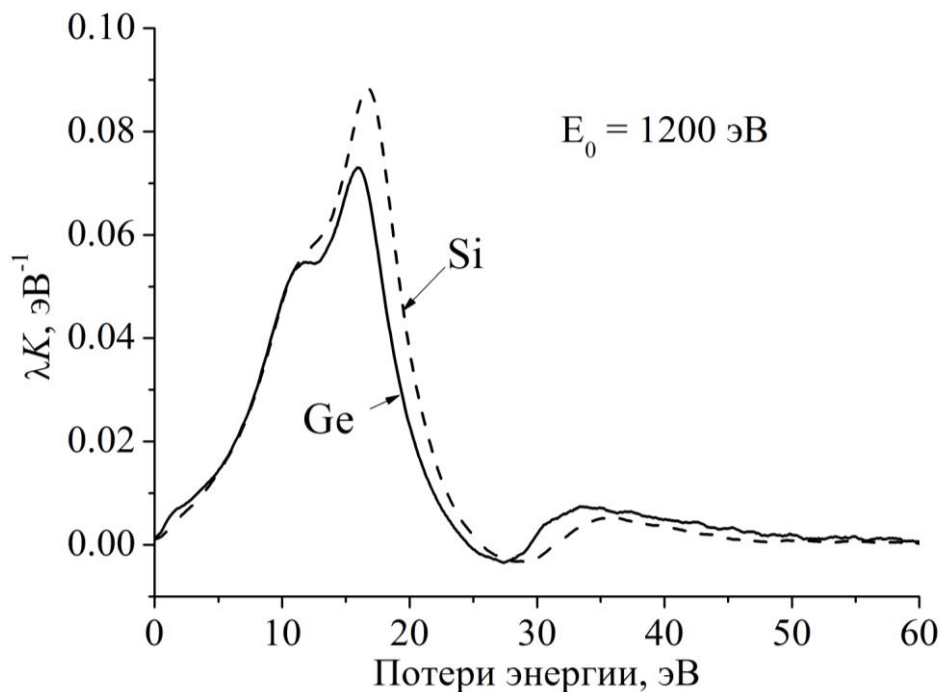


Рисунок 5.16. Спектры сечения неупругого рассеяния электронов Si(100) и Ge(100)

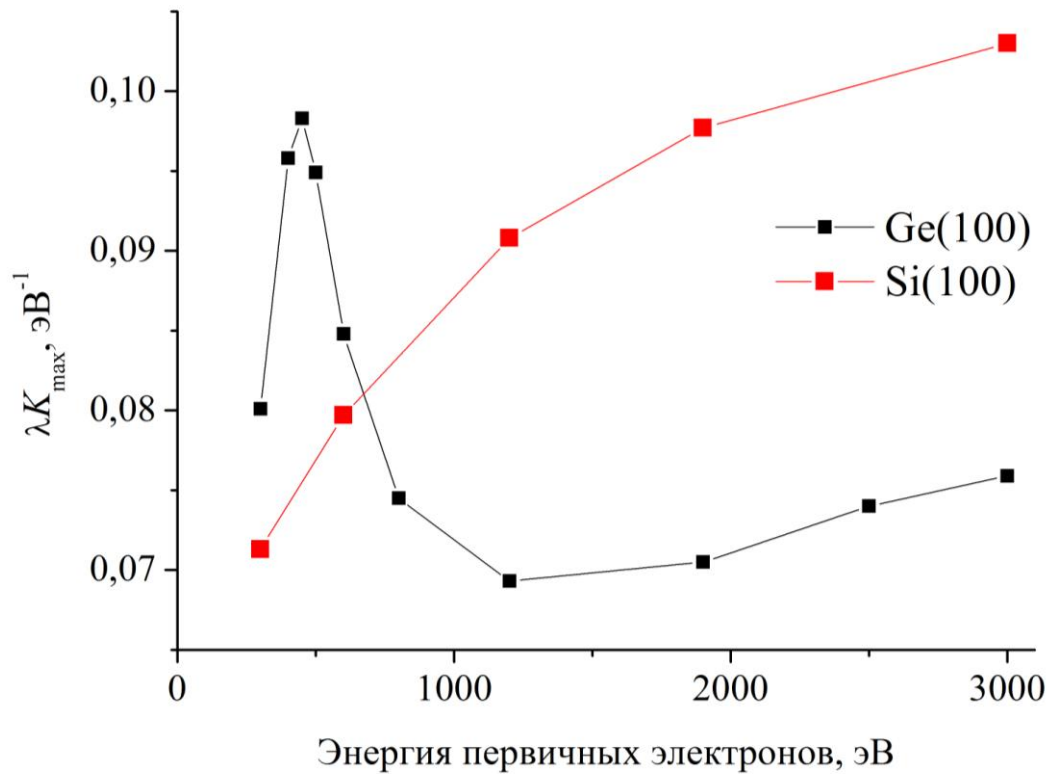


Рисунок 5.17. Зависимости максимальных значений $K\lambda$ -спектров кремния и германия от энергии первичных электронов

Для изучения влияния концентрации Ge в твердых растворах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на спектры сечения неупругого рассеяния электронов [A15] методом МЛЭ на установке Катунь С, оснащенной двумя электронными испарителями для Si и Ge, была приготовлена серия образцов монокристаллических слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ толщиной от 150 до 500 нм с разными значениями x , включая 1. В качестве подложек использовались (100) кремниевые пластины р-типа диаметром приблизительно 75 мм с разориентацией менее 0.5° . Достаточно большая величина эпитаксиального слоя твердого раствора в сравнении с длиной свободного пробега электронов исключала влияние подложки на регистрируемые спектры. Слои $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ выращивались при температуре 500°C , скорости роста Ge и Si контролировались кварцевым измерителем толщины.

Эксперименты проведены как на образцах с постоянным по содержанию составом, так и на образцах с меняющимися по толщине атомными концентрациями Ge и Si.

С помощью РФЭС-спектроскопии методом коэффициентов элементной чувствительности в программном пакете CasaXPS контролировался элементный состав образцов после очистки поверхности и в процессе послойного анализа.

На рисунке 5.18 представлены концентрационные зависимости элементов для одного из образцов с переменной концентрацией Ge вблизи поверхности. Из этих результатов видно, что при времени травления приблизительно 20 минут концентрации примесей углерода и кислорода становятся близкими к нулю. Концентрация германия практически линейно возрастает от времени травления от 0% на поверхности структуры до значения приблизительно 35%, при времени травления 90 мин и затем остается практически постоянной. Это значение концентрации германия хорошо согласуется с концентрацией 30% полученной из технологических параметров. При скорости травления приблизительно 0.15 нм/мин глубина слоев поверхностных загрязнений не превышала 3 нм. Аналогичные результаты получены и для других образцов с переменной по

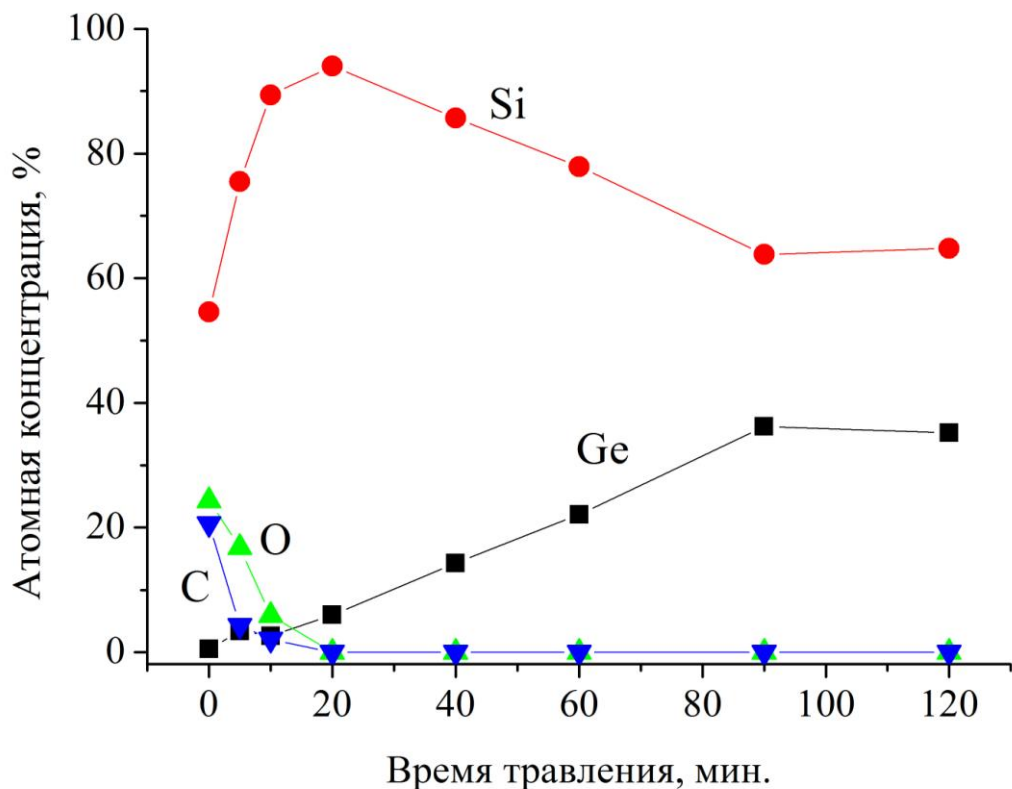


Рисунок 5.18. Профили концентраций элементов в структуре Ge-Si

глубине концентрацией атомов германия и кремния.

Поскольку градиент концентраций достаточно мал (увеличение концентрации германия от 0% до 35% происходит, как следует из рис. 5.18, на толщине более 10 нм, что значительно превышает среднюю длину свободного неупругого пробега электронов в этих материалах при данных значениях энергий первичных электронов), то для каждого этапа ионного травления, соответствующего разным соотношениям атомных концентраций элементов структуры Ge-Si, кроме РФЭС-спектров также регистрировались спектры потерь энергии отраженных электронов, из которых затем были получены по методике изложенной выше спектры сечения неупругого рассеяния электронов.

В композитных структурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ также наблюдается необычный ход зависимости $\lambda K_{\text{max}}(E_0)$, причем величина эффекта однозначно связана с концентрацией Ge в структуре (рисунок 5.19). Здесь представлены результаты не

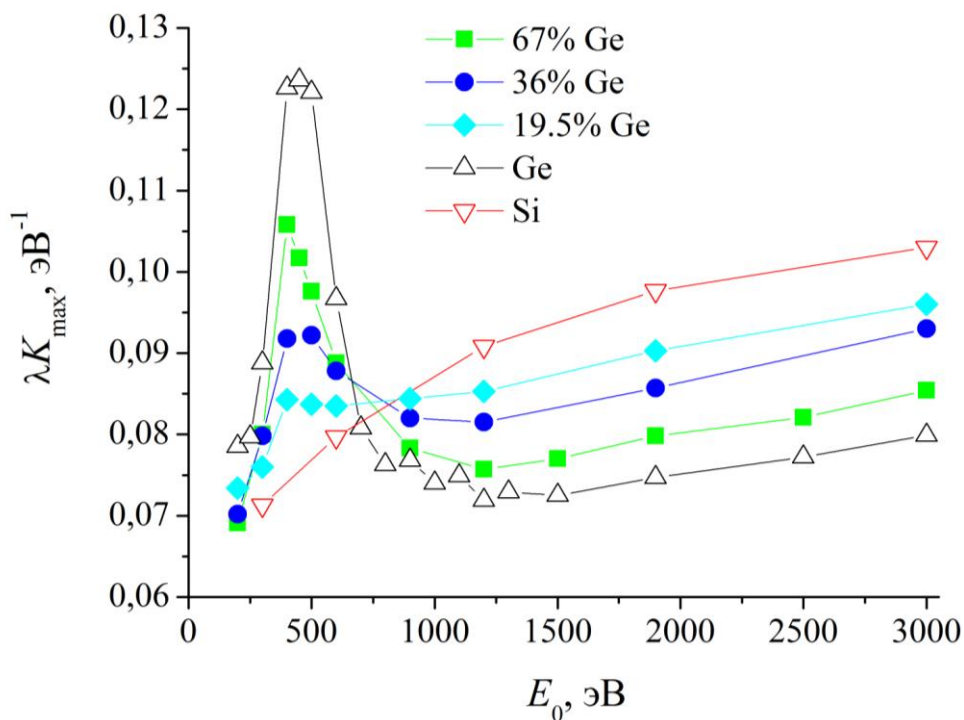


Рисунок 5.19. Зависимости максимальных значений спектров сечений неупругого рассеяния электронов от энергии первичных электронов для образцов с разным содержанием Ge

только для образцов с переменной концентрацией германия по толщине, но для образцов с постоянной по толщине концентрацией германия, включая эпитаксиальную пленку Ge на кремниевой подложке. На рисунке 5.20 приведена зависимость λK_{\max} от концентрации германия в твердом растворе для спектров, полученных для разных образцов эпитаксиальных пленок твердых растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на кремниевых подложках при энергии первичных электронов 400 эВ. Эта зависимость достаточно хорошо аппроксимируется прямой, которая приведена на этом же рисунке. Среднеквадратичное отклонение экспериментальных значений от линейной зависимости составляет приблизительно 0.001 эВ^{-1} .

В диапазоне энергий первичных электронов от 1200 до 3000 эВ, в котором зависимости $\lambda K_{\max}(E_0)$ имеют обычный монотонный характер, для количественного анализа элементного состава в системе Ge-Si может быть использована методика, впервые апробированная нами для двухкомпонентных систем $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$ и $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$. Согласно этой методике градуировочные прямые в

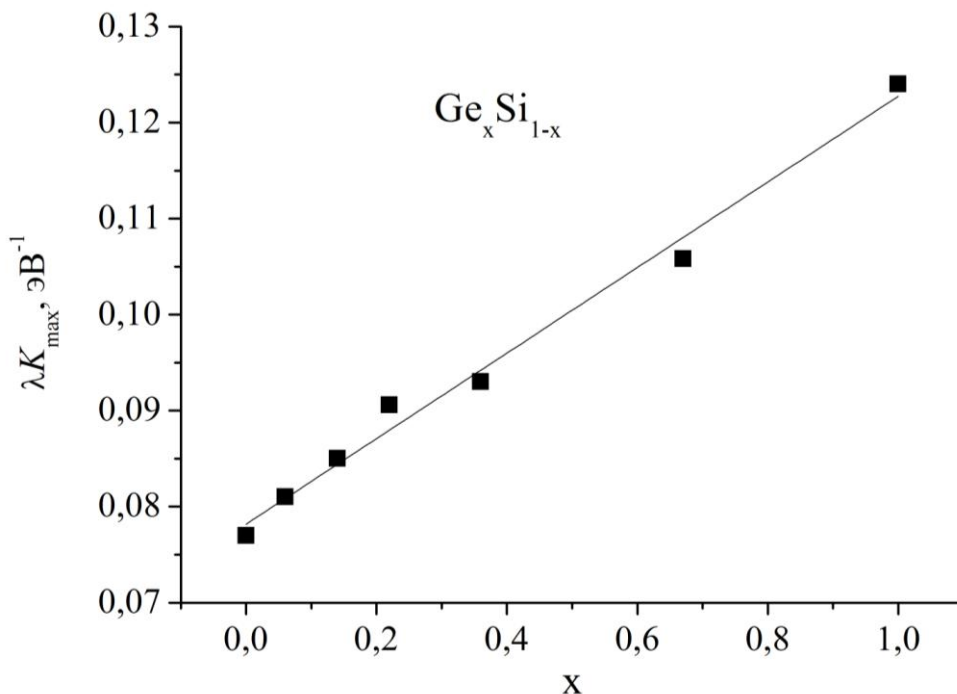


Рисунок 5.20. Зависимости максимумов спектров сечения неупругого рассеяния электронов от содержания Ge при энергии первичных электронов 400 эВ

концентрационных зависимостях максимумов спектров сечения неупругого рассеяния отраженных электронов по потерям энергии могут быть использованы для количественного анализа элементного состава в двухкомпонентной композитной структуре. Действительно, как показывают экспериментальные результаты (рисунок 5.21), для энергий первичных электронов 1200, 1900 и 3000 эВ концентрационные зависимости $\lambda K_{\max}(T)$ хорошо описываются линейными зависимостями для каждой энергии первичных электронов. Среднеквадратичные отклонения экспериментальных значений от градуировочных прямых не намного отличаются от аналогичных величин на рисунке 5.20.

Таким образом, установлено, что максимумы $K\lambda$ -спектров, наблюдаемые при энергии первичных электронов приблизительно $400 \div 450$ эВ в эпитаксиальных слоях твердых растворов германия и кремния определяются относительным содержанием германия в структурах.

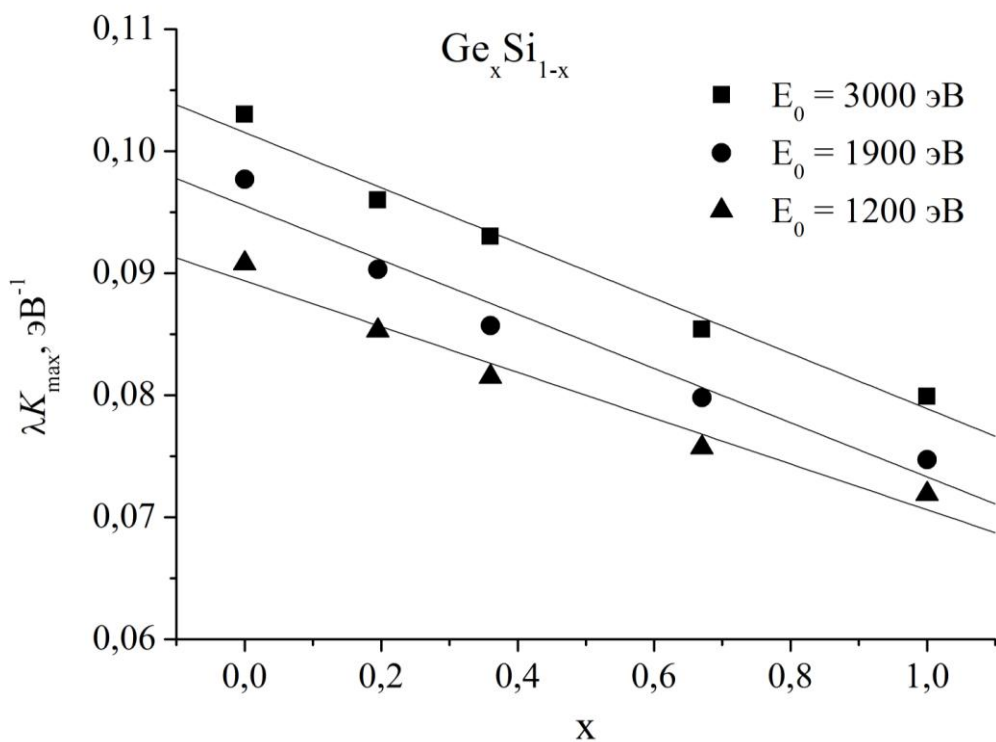


Рисунок 5.21. Зависимости λK_{\max} от содержания Ge для трех значений энергии первичных электронов от 1200 до 3000 эВ

С другой стороны, как показывает сравнение результатов, приведенных на рисунках 5.19 и 5.17, для образцов чистого германия, полученных разными способами, абсолютные значения максимумов существенно отличаются.

Дополнительно исследованы образцы сертифицированных монокристаллических подложек германия с разной кристаллографической ориентацией. Спектры потерь энергии отраженных электронов получены на нелегированных пластинах Ge(111) и Ge(100) производства фирмы Siegert Consulting e.K. (Германия), изготовленные из монокристалла Ge высокой чистоты и подготовленные к эпитаксии (рисунок 5.22). Все технические характеристики пластин были одинаковы, кроме их кристаллографической ориентации. Как видно из приведенных результатов, зависимости максимальной величины произведения дифференциального сечения неупругого рассеяния электронов и средней длины их неупругого свободного пробега практически не зависят от кристаллографической ориентации плоскости кристалла для образцов, полученных по одной и той же технологии.

Для анализа влияния дефектности монокристаллов германия на потери энергии электронов были приготовлены на ООО «Германий» (Красноярск) по одной и той же технологии три образца Ge одинаковой кристаллографической ориентации (111), но с разной плотностью дислокаций: $5.3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ (образец №1); $5.2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ (образец №2) и $< 10^2 \text{ см}^{-2}$ (образец №3). Результаты исследования спектров сечения неупругого рассеяния электронов представлены на рисунке 5.23.

В этом случае также существенных различий в зависимостях $\lambda K_{\max}(E_0)$ не выявлено. Для всех образцов наблюдается максимум при энергии первичных электронов $400 \div 450 \text{ эВ}$, абсолютная величина которого практически не зависит от плотности дислокаций монокристалла.

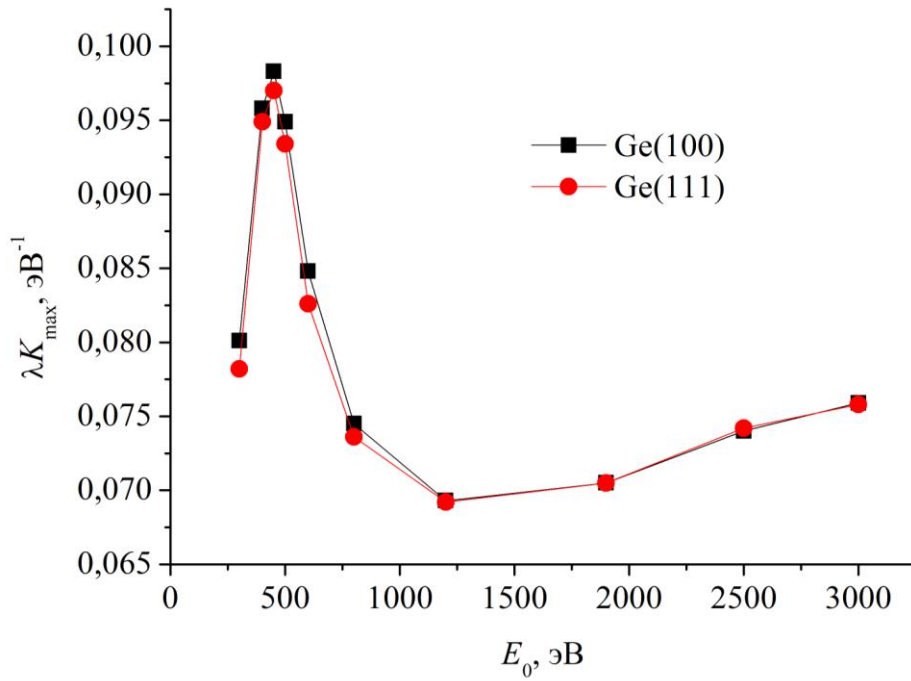


Рисунок 5.22. Зависимости λK_{\max} от энергии первичных электронов для пластин Ge разной кристаллографической ориентации

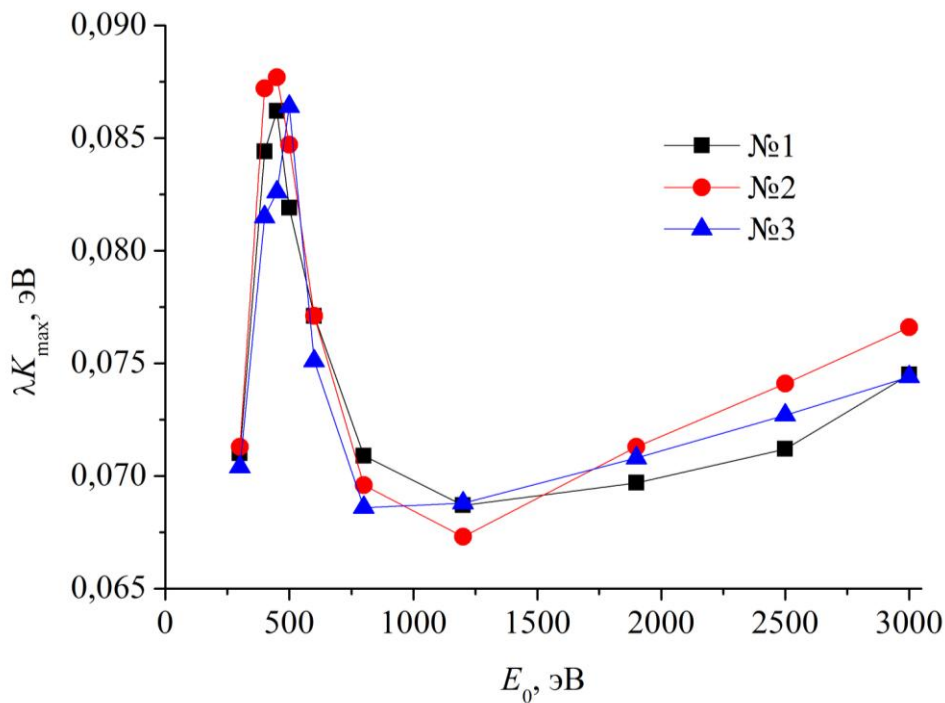


Рисунок 5.23. Зависимости λK_{\max} от энергии первичных электронов для пластин Ge с разной плотностью дислокаций

Проведен также анализ влияния шероховатости поверхности кристалла германия на спектры сечения неупругого рассеяния электронов. С этой целью изучены спектры потерь электронов, отраженных от лицевой и обратной сторон пластины Ge. Поскольку лицевая сторона подложки подвергалась заводской полировке в процессе предэпитаксиальной подготовки, а обратная сторона оставалась после грубой шлифовки, то шероховатости этих поверхностей одного и того же кристалла существенно различались. По результатам атомно-силовой микроскопии для исследованного образца средняя шероховатость лицевой поверхности по результатам атомно-силовой сканирующей микроскопии составляла приблизительно 2.1 нм, в то время как для обратной поверхности она равнялась приблизительно 312 нм. Результаты обработки спектров сечения неупругого рассеяния электронов для лицевой и обратной поверхности германиевой пластины представлены на рисунке 5.24.

В этом случае также существенных отличий в зависимостях $\lambda K_{\max}(E_0)$ не наблюдается.

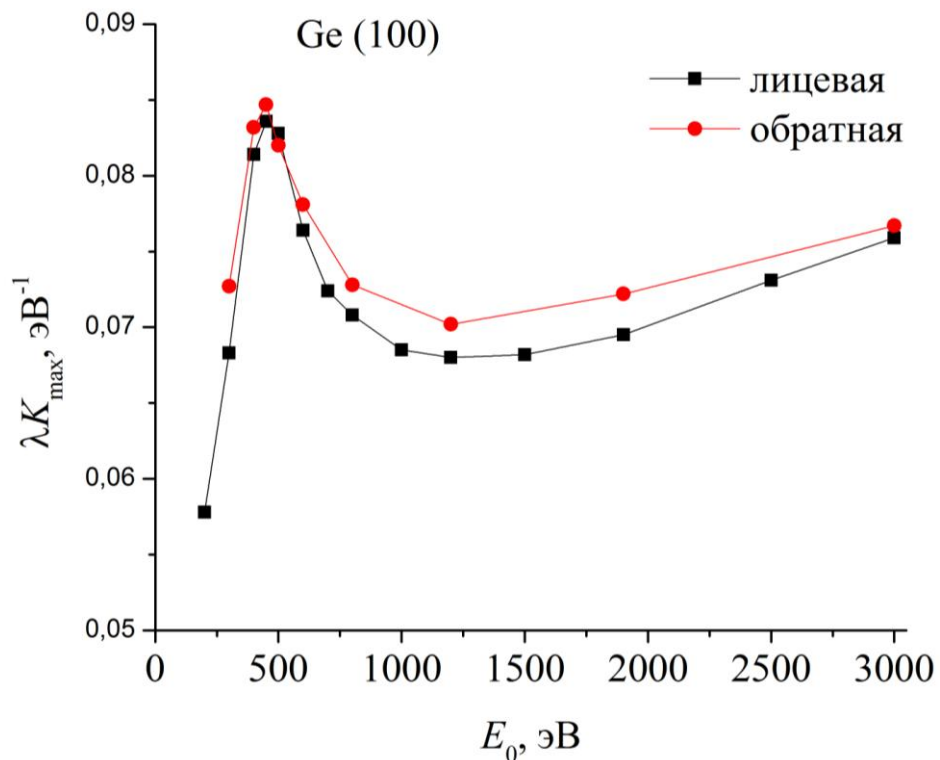


Рисунок 5.24. Зависимости λK_{\max} от энергии первичных электронов для поверхностей Ge с разной шероховатостью

Проведены также исследования влияния геометрии эксперимента на $K\lambda$ -спектры Ge. Образец представлял собой подложку Ge кристаллографической ориентации (100). Нормальная геометрия эксперимента в сверхвысоковакуумном спектрометре SPECS, которая использовалась для записи всех спектров на этом спектрометре, представлена на рисунке 5.25. В этой геометрии углы падения и детектирования электронов, измеренные относительно нормали образца составляли соответственно $\alpha_i = 59^\circ$, $\alpha_d = 0^\circ$. С помощью манипулятора поворотом плоскости образца относительно падающего электронного луча и оси энергоанализатора можно менять углы падения и детектирования, тем самым изменяя толщину поверхностного слоя, в котором происходит рассеяние первичных электронов.

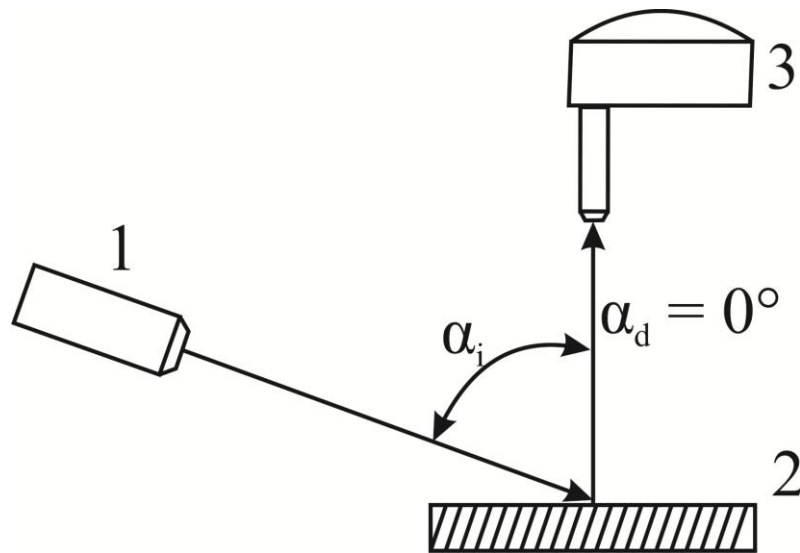


Рисунок 5.25. Геометрия эксперимента: 1 – электронная пушка; 2 - образец; 3 – энергоанализатор

На рисунке 5.26 представлены спектры сечения неупругого рассеяния электронов образца Ge(100) при нормальной геометрии эксперимента для трех энергий первичных электронов. При энергии 200 эВ минимальная длина неупругого рассеяния электронов и, следовательно, вклад поверхностных возбуждений относительно объемных максимален. Для энергии первичных

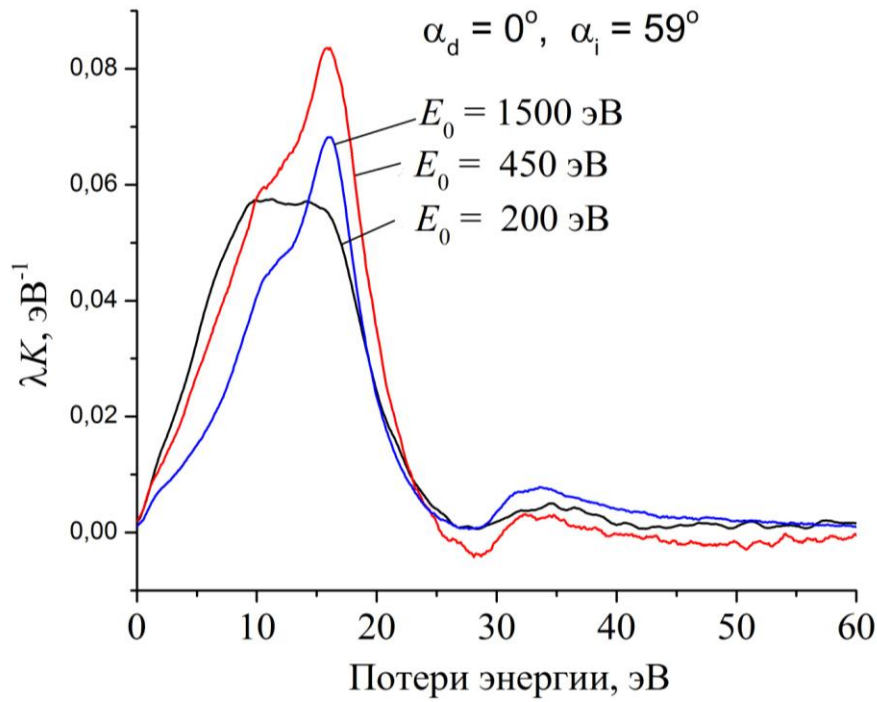


Рисунок 5.26. Спектры сечения неупругого рассеяния электронов Ge(100) в нормальной геометрии эксперимента

электронов 450 эВ наблюдается максимум потерь энергии для всего энергетического интервала E_0 от 200 до 3000 эВ (см., например, рис.5.24). Энергия $E_0 = 1500$ эВ лежит вне интервала аномальной зависимости $\lambda K_{\max}(E_0)$.

Для геометрии эксперимента, когда электронный луч падает под скользящим углом к поверхности кристалла, вклад поверхностных возбуждений существенно выше при тех же значениях энергии первичных электронов, чем в нормальной геометрии (рисунок 5.27). В этом случае для $E_0 = 200$ эВ доминирующим пиком в $K\lambda$ -спектре является поверхностный пик. Объемный плазмон не проявляется даже в виде некоторой особенности на высокоэнергетической стороне спектра.

Доминирующим поверхностный пик является и для более высоких энергий первичных электронов, несмотря на то, что объемный пик при этих энергиях может быть идентифицирован. Максимум потерь энергии при геометрии скользящего падения электронного луча наблюдается при энергии 400 эВ, в то время, когда для нормальной геометрии эксперимента он имеет место при

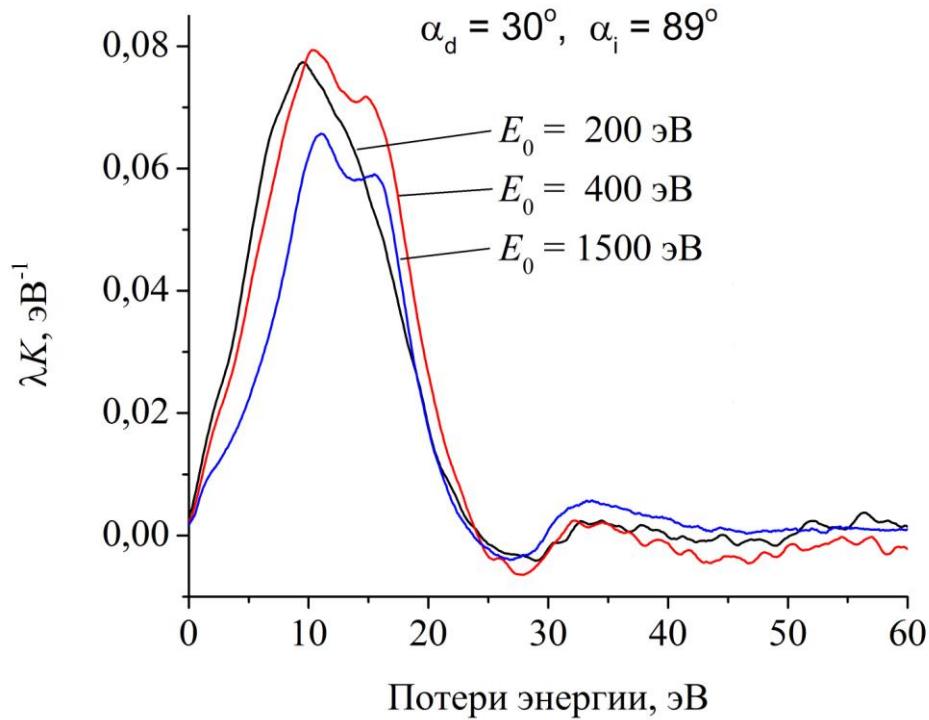


Рисунок 5.27. Спектры сечения неупругого рассеяния электронов Ge(100) для геометрии эксперимента скользящего падения электронного луча

энергии первичных электронов 450 эВ. Этот результат может быть объяснен сдвигом максимума $K\lambda$ -спектра в результате перераспределения интенсивностей поверхностного и объемного плазмонов с увеличением энергии первичных электронов. Этот сдвиг в сторону высоких значений энергий потерь с увеличением энергии первичных электронов заметен на рисунке 5.28 для $E_0 = 400$ и 1500 эВ.

Представленные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что максимум $\lambda K_{\max}(E_0)$ при $E_0 = 400 \div 450$ эВ наблюдается при разной ориентации образца относительно падающих и выходящих электронов. Для более детального анализа вкладов поверхностных и объемных возбуждений можно сделать только после изучения тонкой структуры спектров потерь энергии отраженных электронов, полученной разложением экспериментальных спектров потерь на отдельные пики потерь. Возможность такого анализа будет обсуждена в следующей главе.

Выводы к главе 5

Проведено систематическое изучение спектров потерь отраженных электронов двухкомпонентных систем $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$, $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$ и $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Показано, что для количественного определения элементного состава спектры сечения неупругого рассеяния электронов имеют существенные преимущества перед спектрами характеристических потерь энергии электронов. Это связано с тем, что $K\lambda$ -спектры, полученные из экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов в соответствии с алгоритмом Тоугаарда-Чоркендорфа, представлены, в отличие от спектров характеристических потерь энергии электронов, в абсолютных, а не в относительных единицах измерения. Это дает возможность проводить количественное сравнение параметров спектров разных образцов без предварительной нормировки и калибровки.

В $K\lambda$ -спектрах вычтен фон неупругих электронов и пики кратных потерь энергии электронами, что значительно упрощает количественную интерпретацию экспериментальных спектров по сравнению со спектрами ХПЭЭ, в которых присутствуют многочисленные пики кратных потерь энергии электронов и значительный фон неупругих электронов.

Существенным преимуществом спектроскопии сечения неупругого рассеяния электронов перед СХПЭЭ является тот факт, что максимальные значения произведения дифференциального сечения неупругого рассеяния и средней длины неупругого свободного пробега электронов, характеризующие вероятность потерь энергии электроном при однократном рассеянии, значительно отличаются для разных материалов.

Для исследованных двухкомпонентных структур показано, что максимумы спектров сечения неупругого рассеяния электронов пропорциональны концентрациям элементов, составляющих систему. На основе этих результатов предложена новая методика определения элементного состава двухкомпонентных систем в спектроскопии сечения неупругого рассеяния электронов по значениям λK_{\max} двухкомпонентных структур неизвестного состава из градуировочной

прямой, построенной по этим значениям для эталонных образцов чистых элементов.

Для твердых растворов $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ впервые обнаружена аномальная зависимость λK_{max} от энергии первичных электронов, выражающаяся в резком увеличении потерь в диапазоне энергий $400 \div 450$ эВ. Показано, что максимум зависимости $\lambda K_{\text{max}}(E_0)$ пропорционален содержанию германия в твердом растворе. Абсолютная величина максимума зависит также от технологии получения эпитаксиальных слоев и монокристаллических подложек Ge. Несмотря на то, что механизм аномального рассеяния электронов в германии не установлен, спектроскопия сечения неупругого рассеяния электронов может служить инструментом исследования механизмов рассеяния электронов и контроля технологических режимов при изготовлении структур на основе Ge.

ГЛАВА 6. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР Fe/Si, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ СЕЧЕНИЯ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

Гетероструктуры и мультислои, полученные нанесением двух и более различных материалов на полупроводниковую подложку, играют важную роль в электронных и оптоэлектронных устройствах, таких как лазеры на квантовых ямах, рентгеновские зеркала и др. Перспективными с точки зрения применения в устройствах спинтроники являются системы ферромагнетик/немагнитный металл и ферромагнетик/полупроводник.

Исследование антиферромагнитного обменного взаимодействия между ферромагнитными слоями, разделенными немагнитными металлическими прослойками [131] привело не только к открытию новых фундаментальных физических явлений в этих структурах, таких как гигантское магнитосопротивление, обменное смещение и др., но и показало возможность создания на их основе устройств нового поколения. Позднее антиферромагнитное обменное взаимодействие было обнаружено в магнитных сверхрешетках с немагнитными прослойками из аморфного кремния [132] и силицидов железа [133], перспективных для практического применения в новом развивающемся направлении спиновой электроники (спинтроники).

Наноструктуры железо-кремниевых систем получают различными методами. Многие исследователи отмечают спонтанное образование на границе раздела силицидов железа при формировании тонких пленок железа на монокристаллических кремниевых подложках и магнитных мультислоев

методами молекулярно-лучевой эпитаксии или термического испарения в сверхвысоком вакууме при комнатной [113,134-139,] и даже более низких температурах [140,141]. Часто для исследования начальных стадий формирования тонких пленок железа на кремниевой подложке и интерфейса системы Fe/Si применяют методы твердофазной эпитаксии [142-151] и напыления металлической пленки на нагретую подложку [135,152-156] (реактивной эпитаксии). В первом из них реакция между нанесенной при комнатной температуре пленкой железа и монокристаллической кремниевой подложкой проводится в процессе постростового высокотемпературного отжига при подходящей температуре. Во втором методе реакция образования соединений железа и кремния происходит непосредственно при одновременном осаждении реагентов из двух источников.

Для практического применения гетероструктур переходный металл-полупроводник в микроэлектронике важна информация о процессах формирования границы раздела между металлической пленкой и полупроводниковой подложкой. Этот процесс сопровождается атомным перемешиванием и образованием химических соединений на границе раздела при комнатной и даже при более низкой температуре. Для системы Fe/Si формирование границы раздела при различных технологических режимах и последующей термической обработке изучается не одно десятилетие. Следует отметить, что пленки силицидов, в первую очередь, полупроводникового дисилицида $\beta\text{-FeSi}_2$, имеют самостоятельное значение для использования в устройствах микроэлектроники, основанной на кремниевой технологии. Например, на основе слоев полупроводникового дисилицида железа, встроенных в кремний, созданы светодиоды с длиной волны излучения около 1.6 мкм [157]. Данная длина волны наиболее интересна для передачи оптических сигналов в кремнии.

Одно из первых систематических исследований силицидов железа методами электронной спектроскопии представлено в работе [118]. Исследованы фотоэлектронные, Оже-электронные и спектры характеристических потерь

энергии электронов кремния, FeSi_2 , FeSi , Fe_3Si и железа, обогащенного 6-ю атомными процентами кремния. Результаты интерпретируются в сравнении с другими силицидами переходных металлов и кристаллографической структурой исследованных материалов.

Известно, что силициды могут выращиваться твердофазной эпитаксией. В этом методе пленки металлов напыляют при комнатной температуре и отжигают в СВВ до наступления реакции формирования силицидов. Тонкие пленки металлов реагируют с Si, образуя силициды при температуре, примерно равной половине низшей эвтектической температуре на фазовой диаграмме. Силициды обычно формируются в определенной последовательности составов. В работах [142,143] показано, что в области от 75 до 175 °C формируется Fe_3Si , в области температур от 350 до 450 °C – FeSi и в области от 550 до 650 °C – FeSi_2 . Идентификация поверхностных фаз осуществлялась по отношению $\text{Fe}_{47}/\text{Si}_{92}$ низкоэнергетических оже-пиков железа и кремния.

В работах [134,158] методом фотоэлектронной спектроскопии основных уровней с использованием синхротронного излучения изучено взаимодействие атомов железа с поверхностью $\text{Si}(100)2\times 1$ при комнатной температуре в диапазоне от 0.25 до 6 монослоев. Показано, что межфазная граница $\text{Fe}/\text{Si}(100)2\times 1$ является реакционноспособной и при напылении первых монослоев железа на кремний формируется твердый раствор Fe-Si. При достижении дозы Fe, равной 4-5 монослоям, состояние системы меняется и формируется силицид Fe_3Si . С помощью компьютерного моделирования измеренных Si 2p-спектров показано, что процесс силицидообразования в исследованной системе обнаруживается уже при отжиге образцов до 60 °C и состоит в последовательном формировании трех фаз силицидов железа – моносилицида $\epsilon\text{-FeSi}$, метастабильного дисилицида $\gamma\text{-FeSi}_2$ и дисилицида $\beta\text{-FeSi}_2$. Определены температурные диапазоны существования этих фаз. Обнаружена сегрегация кремния на поверхности $\gamma\text{-FeSi}_2$.

Методами электронной Оже-спектроскопии, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов и дифракции медленных электронов при изучении начальных стадий роста и взаимодействия железа с

монокристаллической подложкой кремния обнаружено существенное влияние мощности энергетического потока молекулярного пучка на образование силицида на границе раздела пленка – подложка в процессе ее формирования [159].

Имеющиеся литературные данные свидетельствуют о сложности и неоднозначности процессов образования границ раздела в системе Fe/Si, что требует продолжения дальнейшего изучения этой проблемы, в том числе с использованием новых методик и подходов.

В данной главе представлены результаты исследований тонких пленок Fe разной толщины на кремниевых подложках и многослойных структур системы Fe-Si, полученных термическим испарением в условиях сверхвысокого вакуума при комнатной температуре и на нагретую подложку. Исследованы методами электронной спектроскопии процессы твердофазного синтеза силицидов, образующихся на кремниевой подложке в измерительной камере сверхвысоковакуумного электронного спектрометра. Для анализа элементного состава использован метод компьютерного моделирования сечения неупругого рассеяния в слоистых структурах.

6.1. Количественный анализ тонких слоистых структур Si/Fe и Fe/Si методом спектроскопии сечения неупругого рассеяния электронов

Образцы получены методом термического испарения в сверхвысоком вакууме на автоматизированном комплексе молекулярно-лучевой эпитаксии «Ангара», характеристики которой приведены в главе 2 и работе [А3]. Составляющие структуры материалы испарялись из высокотемпературных тиглей нитрида бора, скорость испарения варьировалась температурой испарителей и составляла для Fe – 0.16 и для Si – 0.9 нм/мин. Базовый вакуум в технологической камере составлял 10^7 Па. В качестве подложек использовались промышленные пластины монокристаллического кремния Si(100) и Si(111).

Исследование полученных образцов методами электронной Оже-спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов

проводилось непосредственно в сверхвысоковакуумном технологическом комплексе.

С целью определения структурных характеристик многослойных структур образцы исследованы методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Подгонка модельных кривых, рассчитанных в рамках оптического формализма, к экспериментально измеренным кривым рентгеновского рассеяния, обеспечивает структурную информацию на микроуровне [160]. Развитие этого метода для многослойных структур с разрывными границами раздела приведено в работе [161].

Получены экспериментальные результаты малоуглового рентгеновского рассеяния и проведены модельные расчеты для шестислойной и двадцатислойной структуры Fe/Si [A11,A12]. Результаты для шестислойной структуры представлены на рисунке 6.1 и приведены в таблице 6.1. В результате процедуры подгонки модельной кривой, рассчитанной для многослойной структуры с нарушенными границами, к экспериментальному рентгеновскому профилю получена информация о толщине каждого индивидуального слоя и

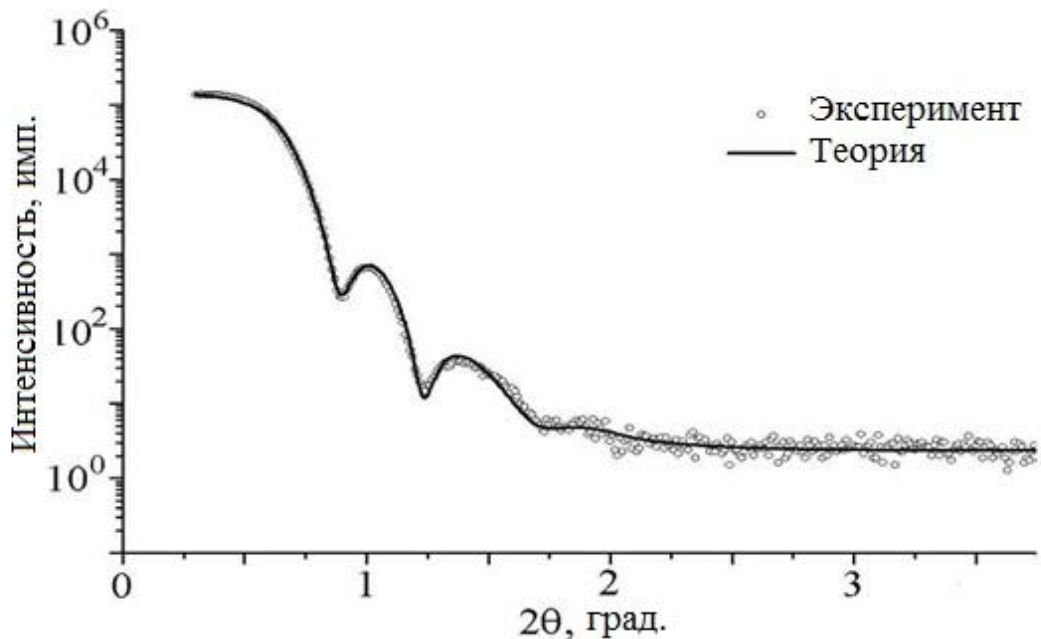


Рисунок 6.1. Результаты малоуглового рентгеновского рассеяния для структуры Fe/Si на подложке Si(100)

шероховатости границ раздела. Параметры, используемые в модели, также приведены в таблицах. Вычисленные шероховатости границ раздела сопоставимы с толщиной отдельных слоев. Эти данные свидетельствует о значительном отклонении от идеальной слоистой структуры.

Таблица 6.1.

Результаты модельных вычислений для шестислойной структуры Fe/Si.

Слой	Толщина (технол), нм	Толщина (расчет.), нм	Шероховатость, нм
Si	10	11	2.5
Fe	5	5.5	4
Si	1	1.2	2
Fe	5	5.6	2.3
Si	1	0.9	1.8
Fe	5	3.6	3
Si	Подложка	-	1.8

Для исследования процессов формирования границы раздела в слоистых структурах системы железо-кремний методами спектроскопии потерь энергии отраженных электронов были приготовлены две серии образцов. Первая серия представляла собой тонкие слои Fe различной толщины d , осажденные на очищенные в условиях сверхвысокого вакуума промышленные кремниевые подложки. Для второй серии образцов, предварительно на кремниевую подложку осаждали слой железа, толщиной не менее 5 нм, на который затем осаждали тонкие слои кремния также разной толщины. Для образцов Si/Fe(d) толщина железа составляла 0.40 ... 7.28 нм. Толщина слоя кремния для структур Fe/Si(d) – 0.25 ... 3.80 нм. В качестве эталонных образцов чистых элементов использовались слои кремния и железа толщиной 50 нм. Обе серии образцов получены при комнатной температуре.

Для каждого образца получены спектры потерь энергии отраженных электронов при энергиях первичных электронов (E_0) 600, 1100 и 1900 эВ. Регистрация спектров осуществлялась в дифференциальном режиме dN/dE (N –

число электронов с энергией E) при амплитуде модулирующего напряжения 2 В. Полученные спектры имели энергетическое разрешение не хуже 1 % и отношение сигнал/шум приблизительно 30. Для определения количественных значений энергетических потерь, соответствующих каждому пику в исследуемых образцах, экспериментальные спектры были численно продифференцированы. В этом случае энергетические потери соответствуют максимумам кривых $-d^2N/dE^2$. Полученные после дифференцирования спектры Fe и Si, а также спектры обеих серий слоистых структур для $E_p = 1100$ эВ приведены на рисунках 6.2 и 6.3 [A18].

Видно, что при появлении слоя второго материала в структурах Si/Fe(d) и Fe/Si(d) и увеличением его толщины в спектрах наблюдаются существенные изменения по сравнению со спектром однослойного материала. Происходит изменение формы, интенсивности и энергий наблюдаемых пиков. Изменяется и число пиков.

Анализ энергий пиков показал, что спектры потерь чистых поверхностей Si и Fe соответствуют возбуждению одиночных (пик 2) и кратных (пик 3 в Fe, пики 3, 4 и 5 в Si) объемных плазмонов соответствующих материалов. Средние значения энергии потерь на возбуждение объемного плазмона, полученные усреднением энергий кратных потерь для $E_0 = 1100$ эВ, составили для кремния – (17.0 ± 0.5) эВ, для железа – (22.0 ± 0.5) эВ. В литературе для них приведены энергии $(16.8 \div 17.4)$ эВ и $(22.4 \div 22.5)$ эВ соответственно [101]. Пики 1 и 4 в спектре железа связаны с межзонными переходами, энергия пика 1 в спектре чистого кремния соответствует энергии возбуждения поверхностных плазменных колебаний в этом материале.

Аналогичные измерения и анализ были проведены и для спектров, полученных при энергиях первичных электронов 600 и 1900 эВ. Количественные результаты представлены для структуры Si/Fe(d) в таблице 6.2.

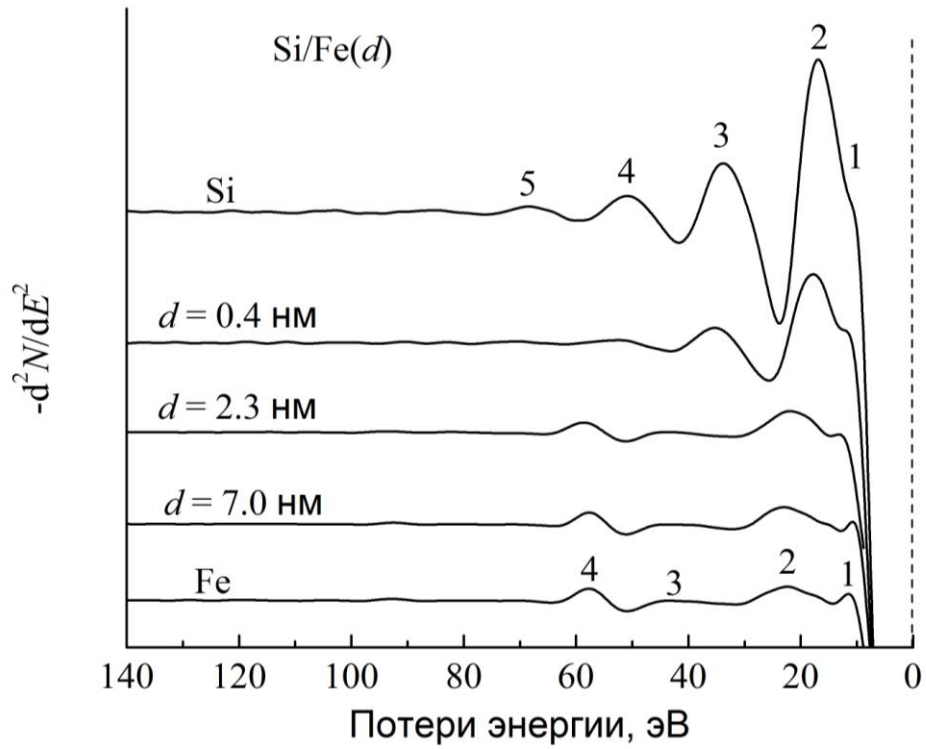


Рисунок 6.2. Спектры $-d^2N/dE^2$ для слоистых структур $\text{Si}/\text{Fe}(d)$, $E_0 = 1100$ эВ

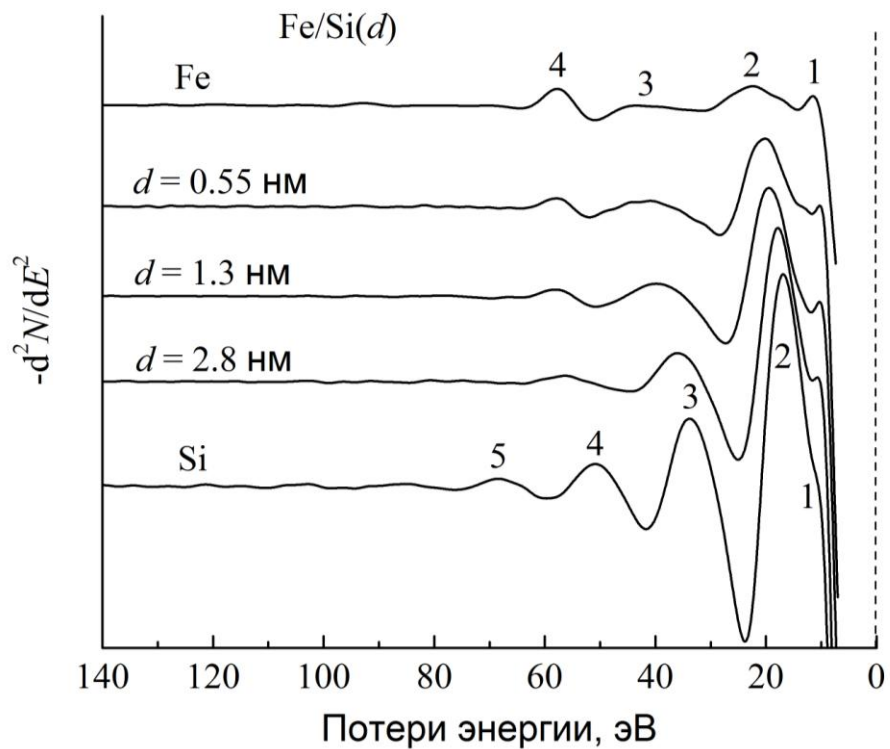


Рисунок 6.3. Спектры $-d^2N/dE^2$ для слоистых структур $\text{Fe}/\text{Si}(d)$, $E_p = 1100$ эВ

Средние энергии объемного плазмона E_V слоистой структуры Si/Fe(d), полученных при разных энергиях первичных электронов

d , нм	E_V , эВ		
	$E_0=600$ эВ	$E_0=1100$ эВ	$E_0=1900$ эВ
0(Si)	17.3	17.0	17.4
0.4	19.0	17.7	17.6
0.6	20.9	18.6	18.7
0.9	16.7	19.6	19.3
1.7	17.6	21.7	20.1
2.3	21.1	21.9	21.4
3.0	22.6	21.8	22.4
6.2	22.7	22.1	21.9
7	23.0	22.5	22.2
Fe	22.9	22.0	22.2

С увеличением дозы железа, осажденного на поверхность кремния, что соответствует возрастанию эффективной толщины пленки железа на кремниевой подложке, энергии потерь постепенно изменяются, приближаясь от энергии потерь, соответствующей возбуждению объемных плазмонов в железе. Для слоистых структур системы Si/Fe(d) при толщине слоя железа более 3 нм, энергии объемных плазмонов в этих спектрах с учетом погрешности соответствуют возбуждению объемного плазмона в чистом железе.

Результаты для слоистых структур серии Fe/Si(d) представлены в таблице 6.3.

Для этой серии образцов также наблюдается монотонное изменение энергии объемного плазмона от значения, соответствующего потерям энергии в железе до энергии потерь в кремнии. Однако, полученные в ходе измерений данные не могут дать информацию о концентрации железа и кремния в исследуемых образцах.

Средние энергии объемного плазмона E_V слоистой структуры Fe/Si(d), полученные при разных энергиях первичных электронов

d , нм	E_V , эВ		
	$E_0=600$ эВ	$E_0=1100$ эВ	$E_0=1900$ эВ
Fe	22.9	22.0	22.2
0.25	23.0	21.7	21.5
0.35	21.5	20.6	20.8
0.55	20.3	20.3	22.1
1.05	20.5	20.3	20.5
1.3	19.4	19.7	19.4
2.8	17.9	17.9	17.9
3.8	17.7	17.5	18.5
Si	17.3	17.0	17.4

Для количественного анализа описанных структур был применен метод определения атомных концентраций Fe и Si из вычисленных по экспериментальным спектрам характеристических потерь энергии отраженных электронов произведения средней длины неупругого пробега и сечения неупругого рассеяния электронов, апробированный нами ранее на образцах однородной системы Fe_xSi_{1-x} (глава 5).

В первом приближении будем рассматривать слоистые структуры Fe/Si(d) и Si/Fe(d) как композиционные среды с однородным распределением компонентов. Обоснованием этому служат эксперименты по малоугловому рентгеновскому рассеянию в этих образцах (см. выше), которые показали, что шероховатость границ раздела слоев составляет приблизительно 1.4 нм. Такая величина шероховатости сопоставима с толщиной верхнего слоя. Кроме того, однородность распределения компонентов в приповерхностном слое усиливается за счет взаимной диффузии атомов Fe и Si [141,142].

Для слоистых структур Si/Fe и Fe/Si из экспериментальных спектров потерь по стандартной методике были определены зависимости произведения средней длины неупругого пробега λ и сечения неупругого рассеяния электронов K . На рисунке 6.4 приведены зависимости произведения λK от энергии потерь для нескольких образцов системы Si/Fe(d) с разной толщиной слоя железа для $E_0 = 1100$ эВ. Здесь же представлены зависимости для чистых образцов железа и кремния. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными.

Аналогичные зависимости для системы Fe/Si (d) приведены на рисунке 6.5.

Как видно из приведенных результатов, максимальные значения произведения средней длины неупругого пробега и сечения неупругого рассеяния электронов и форма кривых для обеих серий образцов существенно зависят от толщины верхнего слоя d . Так, при увеличении толщины железа максимум зависимости уменьшается и смещается в сторону увеличения энергий потерь. При увеличении же толщины слоя кремния максимум, наоборот, растет, а энергия потерь уменьшается. Качественно полученные зависимости аналогичны тем, которые были ранее исследованы в образцах $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$ [A19] с однородным распределением компонентов. На рисунках 6.6 и 6.7 приведены зависимости максимальных значений $K\lambda$ -спектров от толщины верхнего слоя d для обеих серий образцов для энергии первичного электронного пучка 1100 эВ. Сплошными линиями показаны аппроксимирующие кривые для этих зависимостей.

Видно, что для структуры Si/Fe(d) также как и для структуры Fe/Si(d) экспериментальные λK_{max} при увеличении d приближаются по своим значениям к λK_{max} в чистом материале верхнего слоя, и их можно описать экспоненциальной функцией.

В соответствии с предложенной методикой определения элементного состава для однородных материалов, через значения λK_{max} в чистых Fe и Si проведена градуировочная прямая, по которой были определены атомные концентрации элементов в исследуемых слоистых структурах (рисунок 6.8).

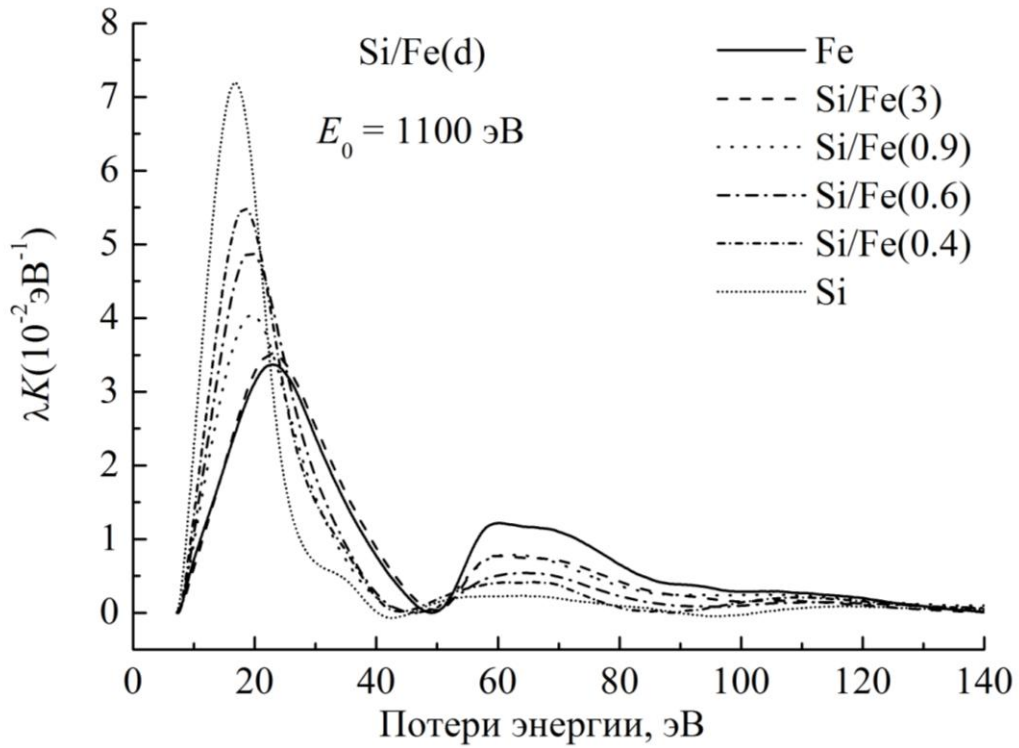


Рисунок 6.4. Спектры сечения неупругого рассеяния электронов для нескольких образцов системы Si/Fe(d), $E_0 = 1100$ эВ

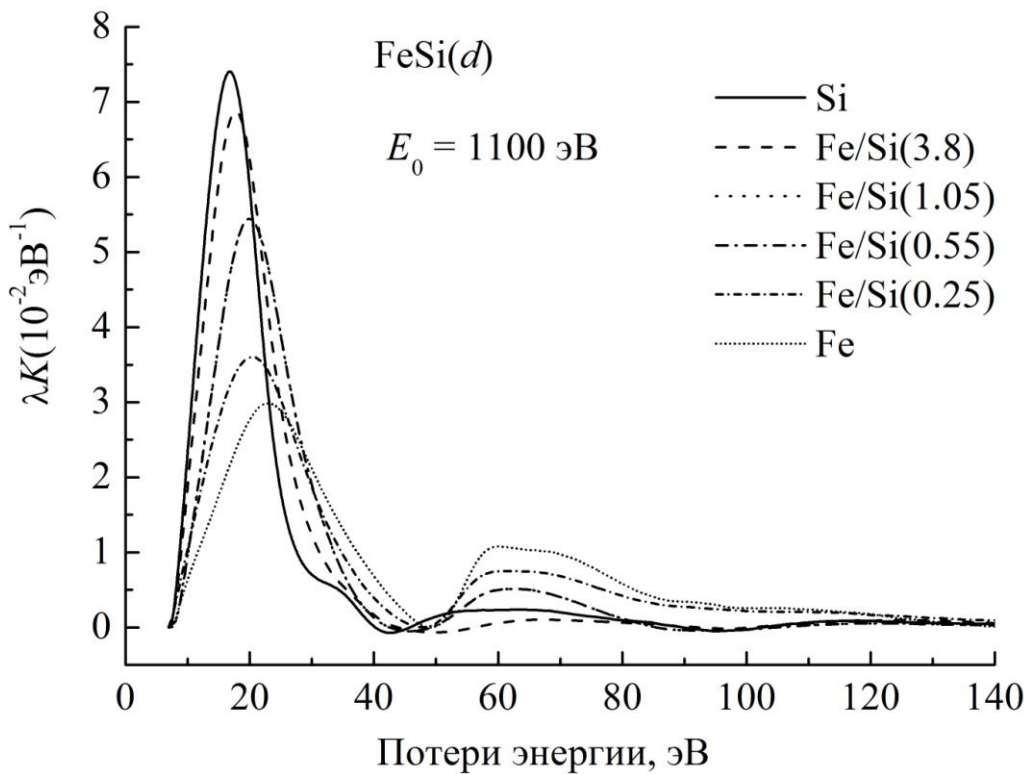


Рисунок 6.5. Спектры сечения неупругого рассеяния электронов для нескольких образцов системы Fe/Si(d), $E_0 = 1100$ эВ

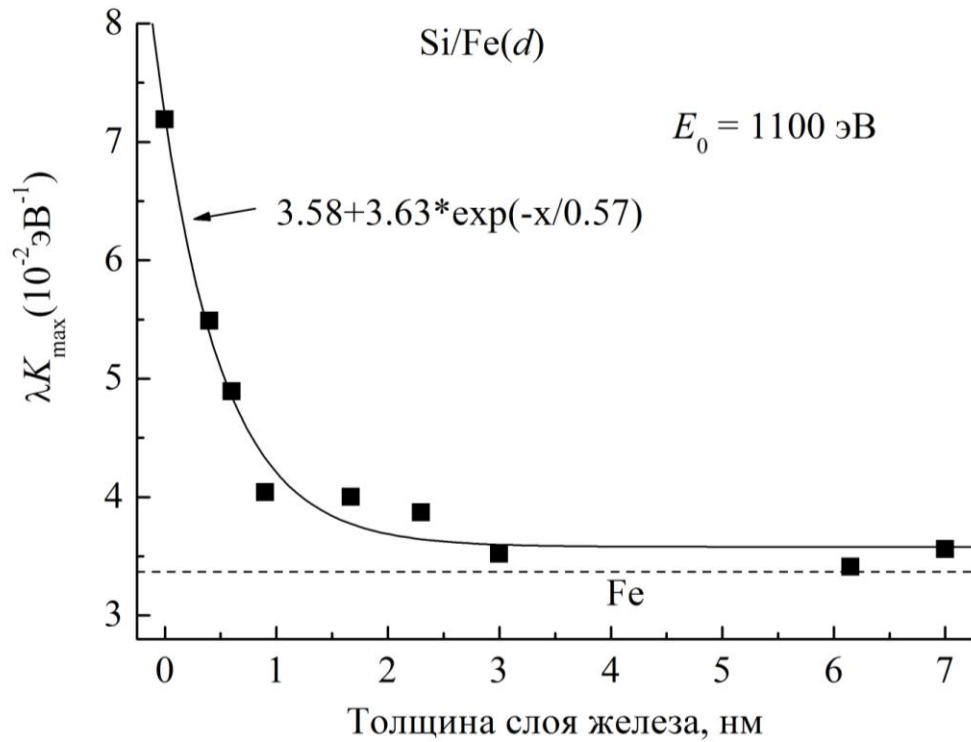


Рисунок 6.6. Зависимость λK_{\max} от толщины верхнего слоя Fe для структуры Si/Fe(*d*), $E_0 = 1100 \text{ эВ}$

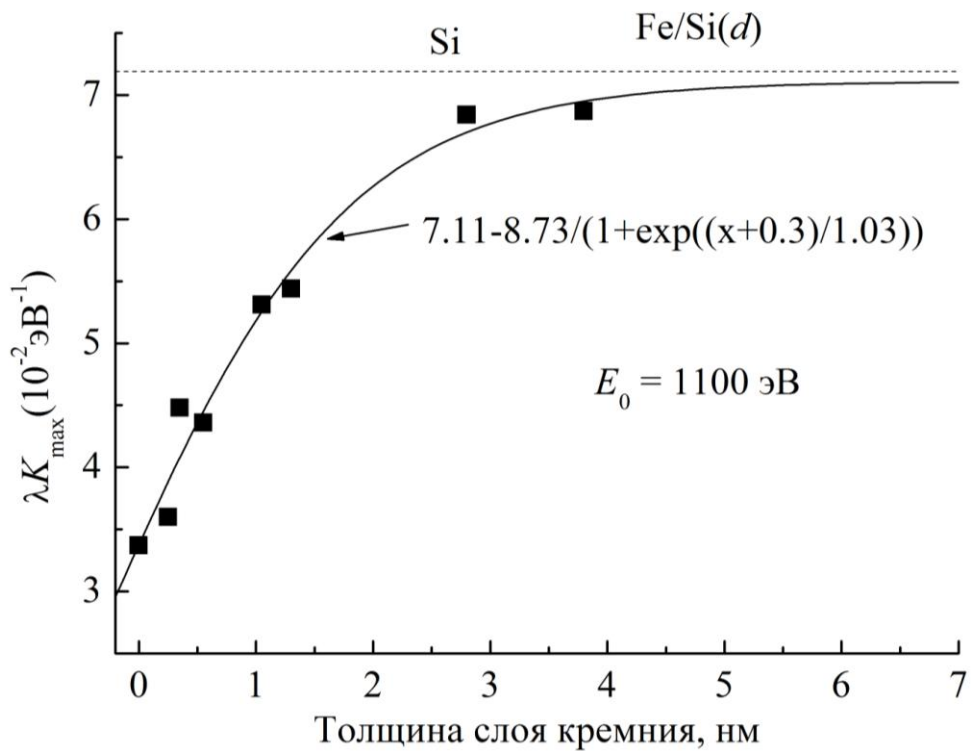


Рисунок 6.7. Зависимость λK_{\max} от толщины верхнего слоя Si для структуры Fe/Si(*d*), $E_0 = 1100 \text{ эВ}$

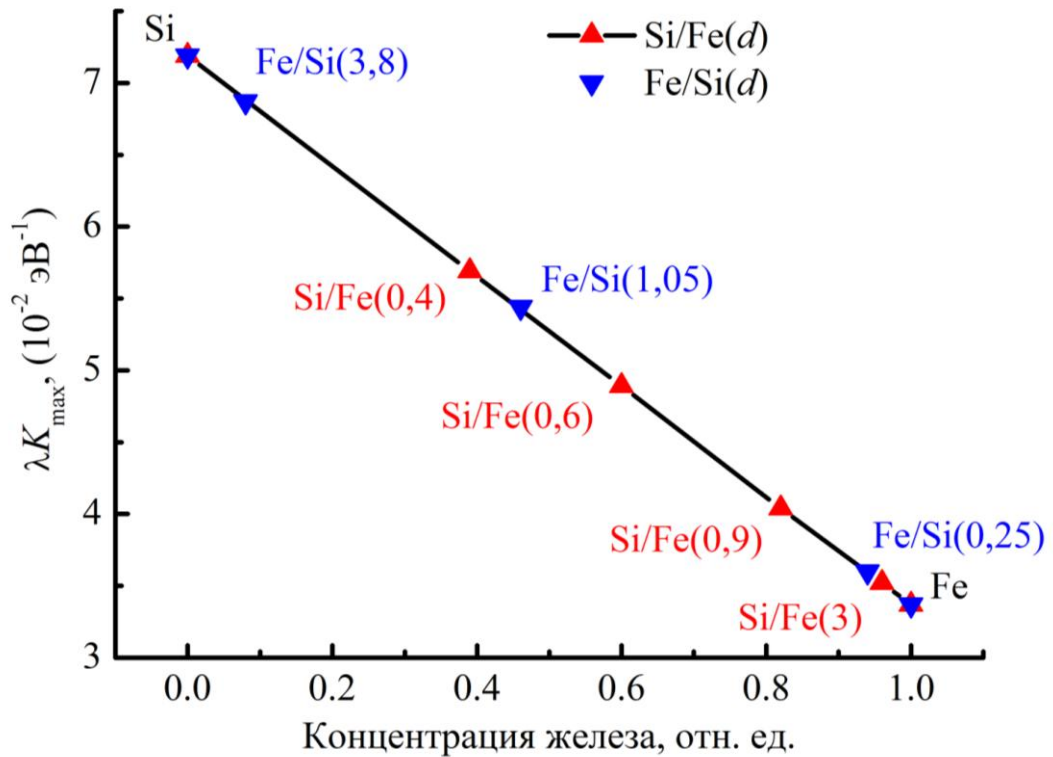


Рисунок 6.8. Определение относительной концентрации кремния в слоистых структурах Fe/Si(d) и Si/Fe(d), $E_p = 1100$ эВ

Рядом с точками приведены обозначения соответствующих образцов.

Подобным способом были определены концентрации элементов в исследованных структурах при энергиях первичных электронов 600, 1100 и 1900 эВ. В таблицах 6.4 и 6.5 приведены рассчитанные таким образом значения концентраций Fe и Si для всех исследуемых образцов для разных энергий первичных электронов. Здесь же приведены средняя концентрация S и среднеквадратичное отклонение S в относительных единицах.

Результаты вычислений показывают, что значения концентраций элементов в исследуемых структурах, полученные из спектров при указанных E_p , отличаются от усредненной концентрации не более чем на 11 %.

Таблица 6.4

Относительные концентрации атомов железа в слоистых структурах Si/Fe(d)

d , нм	C_{Fe} , отн.ед.			$C_{\text{Fe(сред.)}}$, отн.ед.	S , отн.ед.
	$E_p = 600$ эВ	$E_p = 1100$ эВ	$E_p = 1900$ эВ		
0	0	0	0	0	0
0.4	0.43	0.58	0.36	0.46	0.11
0.6	0.62	0.79	0.61	0.67	0.10
0.9	0.83	0.79	0.95	0.86	0.08
1.7	0.84	0.99	0.96	0.93	0.08
2.3	0.88	0.99	0.89	0.92	0.06
3.0	0.96	0.91	0.97	0.95	0.03

Таблица 6.5

Относительные концентрации атомов кремния в слоистых структурах Fe/Si(d)

d , нм	C_{Si} , отн.ед.			$C_{\text{Si(сред.)}}$, отн.ед.	S , отн.ед.
	$E_p = 600$ эВ	$E_p = 1100$ эВ	$E_p = 1900$ эВ		
0	0	0	0	0	0
0.25	0.06	0.08	0.18	0.11	0.06
0.35	0.27	0.34	0.29	0.30	0.04
0.55	0.25	0.27	0.16	0.23	0.06
1.05	0.51	0.40	0.32	0.41	0.09
1.3	0.56	0.58	0.38	0.51	0.11
2.8	0.86	0.96	0.76	0.86	0.10
3.8	0.87	0.99	0.81	0.89	0.09

В случае слоистых структур с совершенными границами раздела следовало бы ожидать явной зависимости вычисленных концентраций элементов в поверхностном слое от энергии первичных электронов. Это связано с тем, что вклад электронов, рассеянных на разной глубине от поверхности, в сечение

неупругого рассеяния определяется функцией Пуассона (подробно это обсуждено в разделе 4.5 главы 4).

В нашем случае средняя длина свободного пробега электронов в Si и Fe увеличивается при изменении энергии с 600 до 1900 эВ приблизительно в 1.5 раза. Вследствие этого должен увеличиваться вклад в сечение неупругого рассеяния электронов от более глубоких слоев структуры в сравнении с поверхностными слоями. Такой зависимости, как следует из полученных результатов, не наблюдается. Это подтверждает наше предположение о достаточно однородном распределении компонентов в поверхностном слое.

6.2. Определение элементного состава, анализ возможности формирования различных фаз силицидов железа в структурах Fe/Si, полученных при разных температурах подложки

В этом разделе представлены результаты исследования методом спектроскопии потерь энергии отраженных электронов наноструктур Fe/Si, сформированных в условиях сверхвысокого вакуума при различных температурах синтеза [A12]. Для количественного анализа полученных структур использован, предложенная нами методика определения атомных концентраций элементов из максимумов сечения неупругого рассеяния электронов. Проведенный ниже анализ предполагает наличие интерфейса между растущей пленкой и кремниевой подложкой не только однородным, но и с меняющимся по толщине составом.

Образцы получены методом термического испарения на подложках монокристаллического кремния в сверхвысоковакуумном технологическом комплексе «АНГАРА». Базовый вакуум в технологической камере составлял 10^{-7} Па. Слои железа осаждались на предварительно очищенную по методу Ширази монокристаллическую подложку Si (100) со скоростью 0.2 нм/мин.

Технологические режимы (температура подложки, доза железа, поступившая за время синтеза на подложку) варьировались таким образом, чтобы гарантировать различные распределения элементов в приповерхностной области

структуры за счет взаимной диффузии атомов железа и кремния и возможности образования различных форм силицидов железа. Для каждой температуры подложки получены образцы с одинаковой скоростью поступления атомов железа 0.2 нм/мин, соответствующей за время напыления 10 мин эффективной толщине пленки железа, равной 2 нм. При температуре подложки 620 °С получены дополнительно два образца, один из которых имел эффективную толщину слоя железа 0.1 нм, а другой - предварительно нанесенный на кремниевую подложку при температуре 620 °С подслоем пленки кремния

Технологические условия получения образцов системы Fe/Si(100) при различных температурах подложки представлены в таблице 6.6.

Эталонный спектр потерь энергии отраженных электронов был получен на пленке Fe (образец 1) толщиной приблизительно 50 нм, нанесенной методом термического испарения в сверхвысоком вакууме при комнатной температуре на кремниевую подложку. Оже-электронные спектры и спектры потерь энергии отраженных электронов соответствовали в этом случае объемному железу. В качестве эталонного спектра чистого кремния (образец 7) были использованы спектры очищенной подложки Si(100).

Таблица 6.6.

Технологические условия и энергии плазмонов исследованных образцов.

№/№	Образец	Температура подложки, °С	Время осаждения, мин.	Энергия плазмона, эВ	Примечание
1	Fe	20	-	22.3±0.2	
2	A	20	10	20.7±0.2	
3	B	270	10	21.0±0.2	
4	C	620	10	17.2±0.1	
5	D	620	10	17.1±0.2	Подслой Si
6	E	620	0.5	17.2±0.1	
7	Si	20	-	17.0±0.1	

Спектры потерь отраженных электронов регистрировались *in situ* с помощью электронного спектрометра 09ИОС-03, встроенного в сверхвысоковакуумный многомодульный технологический комплекс. Регистрацию спектров потерь энергии отраженных электронов осуществляли в дифференциальном виде при энергии первичных электронов 1200 эВ. Для определения значений энергетических потерь, соответствующих каждому пику в спектре, экспериментальные кривые были численно продифференцированы. В этом случае энергетические потери соответствуют максимумам кривых $-d^2N/dE^2$ (N – число электронов с энергией E).

На рисунке 6.9 приведены нормированные на упругий пик дифференциальные спектры потерь энергии отраженных электронов для исследованных и эталонных образцов, зарегистрированные при энергии первичных электронов 1200 эВ. Для образцов, полученных при температуре

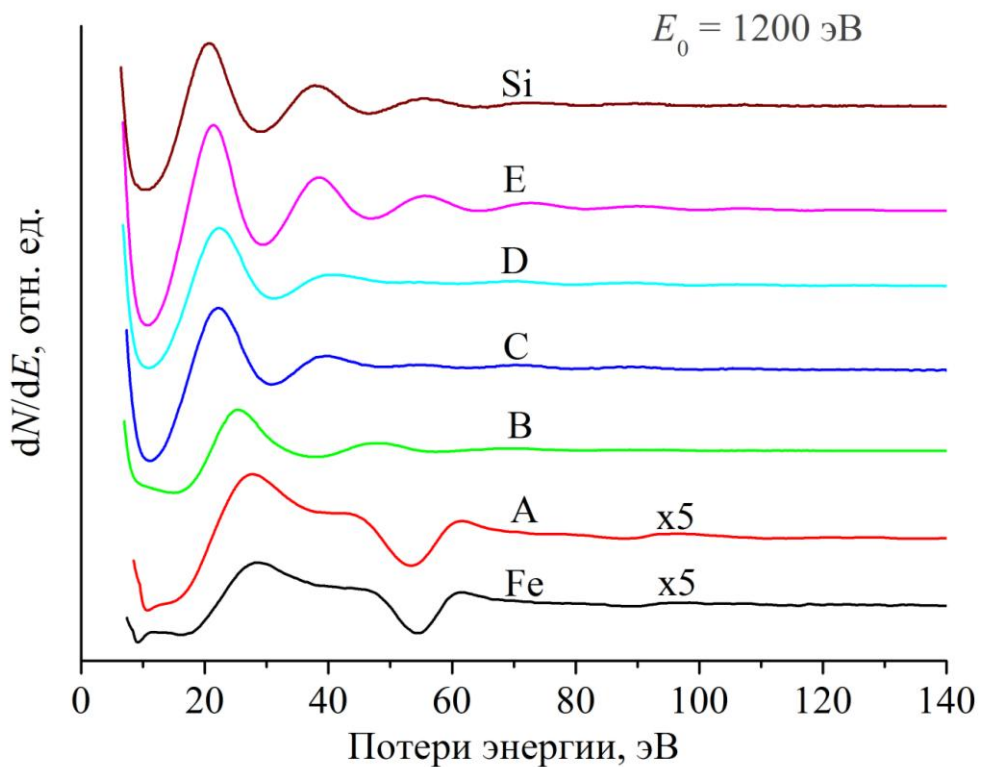


Рисунок 6.9. Дифференциальные спектры потерь энергии отраженных электронов при энергии первичных электронов 1200 эВ

подложки 620 °С, спектры содержат пики кратных потерь энергии электронов, связанные с возбуждением объемных плазмонов. В таблице 6.6 приведены усредненные по всем пикам потерь энергии плазмонов, определенные повторным дифференцированием дифференциальных спектров потерь. Спектр образца А, полученного при комнатной температуре, подобен спектру объемного железа за исключением значения энергии объемного плазмона. В этом образце энергия объемного плазмона на 1.6 эВ меньше, чем в объемном железе и близка к литературным данным энергии объемного плазмона силицидов железа [101,118]. В спектре образца А наблюдается заметный пик с энергией 57,5 эВ, подобный пику межзонного перехода M_{23} в железе (55,5 эВ) [118]. Для образца В, полученного при температуре подложки 270 °С, становятся заметными пики кратных плазмонов, а их энергия также близка к значениям, характерным для силицидов железа. Спектры образцов С, D и Е, полученных при одинаковой температуре подложки 620 °С, но с разной дозой нанесенного на подложку железа (С и Е) или отличающиеся дополнительным подслоем кремния (С и D), подобны спектрам чистого кремния с большим количеством пиков многократных потерь. Обращает внимание увеличение относительной интенсивности пиков потерь с увеличением температуры синтеза, что связано с возрастанием сечения неупругого рассеяния электронов от образца А к Е.

Для количественного анализа потерь энергии отраженных электронов в исследованных образцах вычислены для каждого из них по стандартной процедуре с помощью программного пакета QUASES™ XS REELS спектры сечения неупругого рассеяния электронов (рисунок 6.10).

Далее мы воспользовались предложенной нами методикой [А8] определения атомного содержания элементов в системе Fe/Si из экспериментально определенной линейной зависимости максимума произведения средней длины неупругого пробега и сечения неупругого рассеяния электронов в этой системе. На рисунке 6.11 представлены результаты расчета концентрации кремния в системе Si_xFe_{1-x} из градуировочной прямой, построенной из экспериментальных результатов для эталонных образцов Fe ($x = 0$) и Si ($x = 1$).

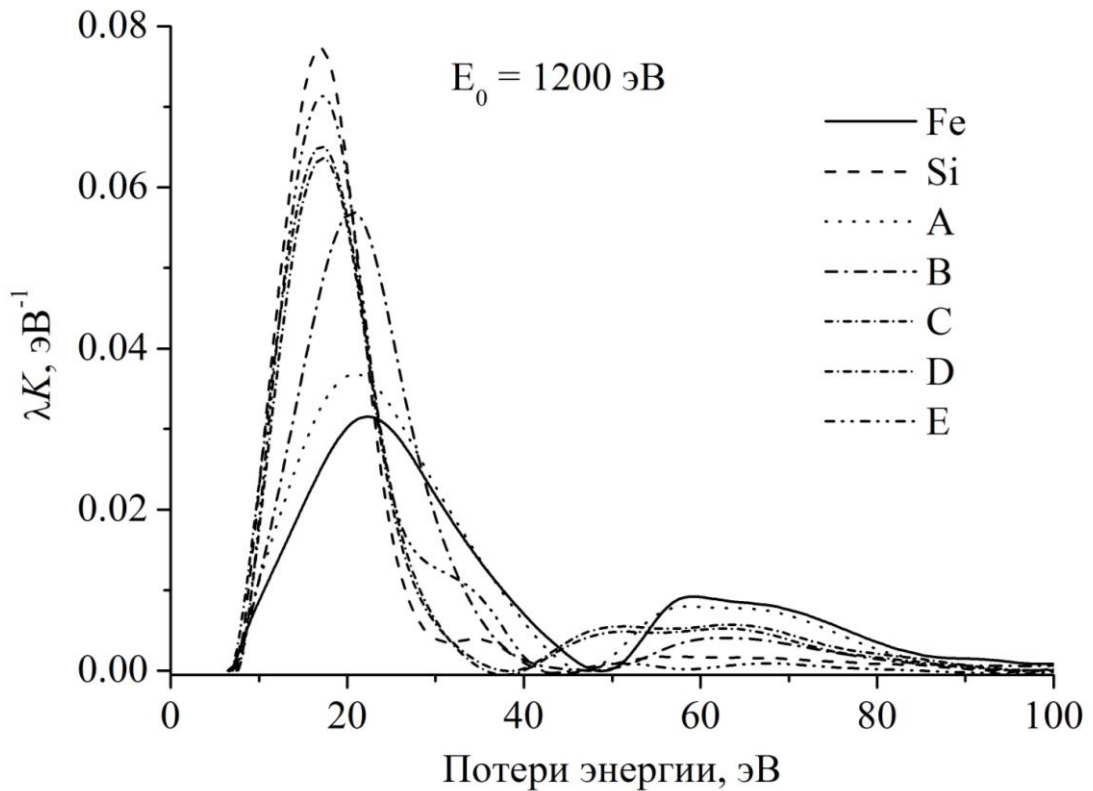


Рисунок 6.10. Спектры сечения неупругого рассеяния электронов по потерям энергии

Квадратные знаки соответствуют экспериментальным значениям $\lambda K_{\max}(\hbar\omega)$ для исследованных образцов (рисунок 6.10). Соответствующие значения эффективной (не учитывающей распределение элементов по глубине) концентрации кремния в образцах приведены для каждой точки. В таблице 6.7 представлены для каждого образца соответствующие значения максимумов потерь, атомные и объемные концентрации кремния.

Для характеристики распределения элементов по толщине исследуемых наноструктур мы использовали компьютерное моделирование сечения неупругого рассеяния электронов в слоистых структурах на основе теории диэлектрического отклика. Для расчетов использована компьютерная программа MLCS (Multi-layered cross-sections) моделирования $K\lambda$ -спектров структур «пленка-интерфейс-подложка», в которых промежуточный слой состоит из материалов пленки и подложки. Описание программы приведено в разделе 3.3 главы 3.

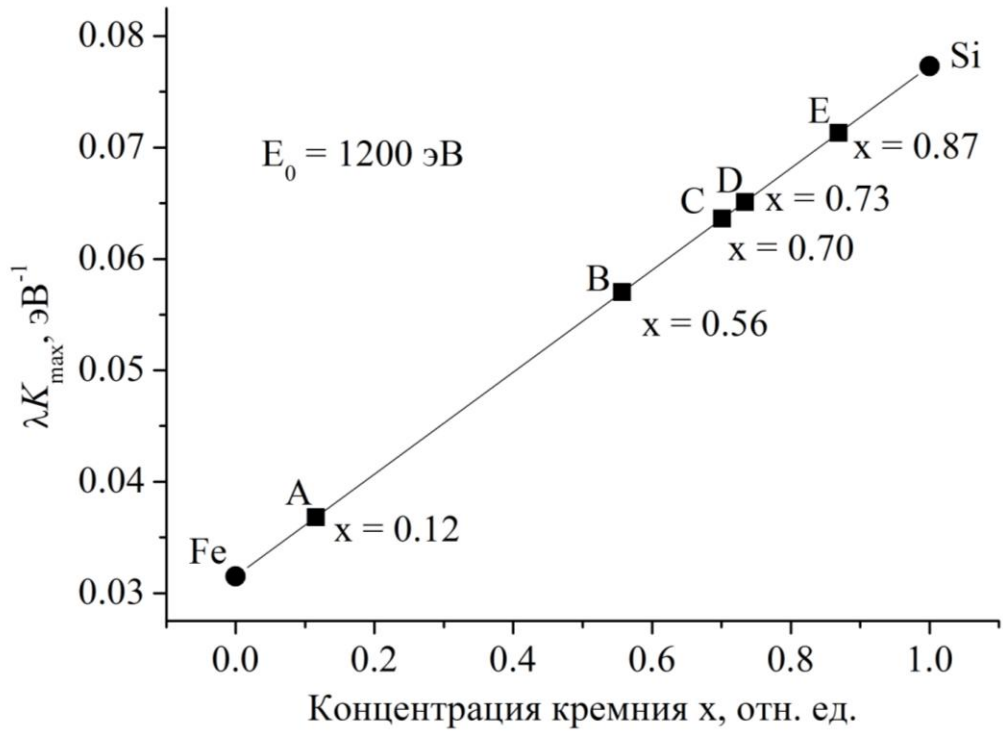


Рисунок 6.11. Определение атомной концентрации кремния в системе $\text{Si}_x\text{Fe}_{1-x}$

Таблица 6.7

Определение состава структур $\text{Si}_x\text{Fe}_{1-x}$

№№	Образец	λK_{\max} , эВ $^{-1}$	Атомная концентрация, x	Объемная доля, V
1	Fe	0.0315	0.00	0.00
2	A	0.0368	0.12	0.18
3	B	0.0570	0.56	0.68
4	C	0.0636	0.70	0.80
5	D	0.0651	0.73	0.82
6	E	0.0713	0.87	0.92
7	Si	0.0773	1.00	1.00

Результаты моделирования сечения неупругого рассеяния для образца А, полученного нанесением слоя железа с эффективной дозой, соответствующей

толщине сплошной пленки приблизительно 2 нм на подложку Si(100) при комнатной температуре, приведены на рисунке 6.12.

Кривая 1 соответствует экспериментальному спектру, кривая 2 - расчетному $K\lambda$ -спектру при толщине пленки 2.15 нм в предположении, что пленка сплошная и граница раздела между пленкой и подложкой совершенная. Толщина сплошной пленки подбиралась таким образом, чтобы, максимум λK соответствовал экспериментальному значению $0,0368 \text{ эВ}^{-1}$. Однако, как видно из приведенных результатов, положение максимума по энергетическим потерям значительно отличается от экспериментального. Попытки моделирования сечения неупругого рассеяния, варьируя различные виды распределения железа и кремния по глубине интерфейса (линейное, экспоненциальное, однородное), не привели к положительным результатам.

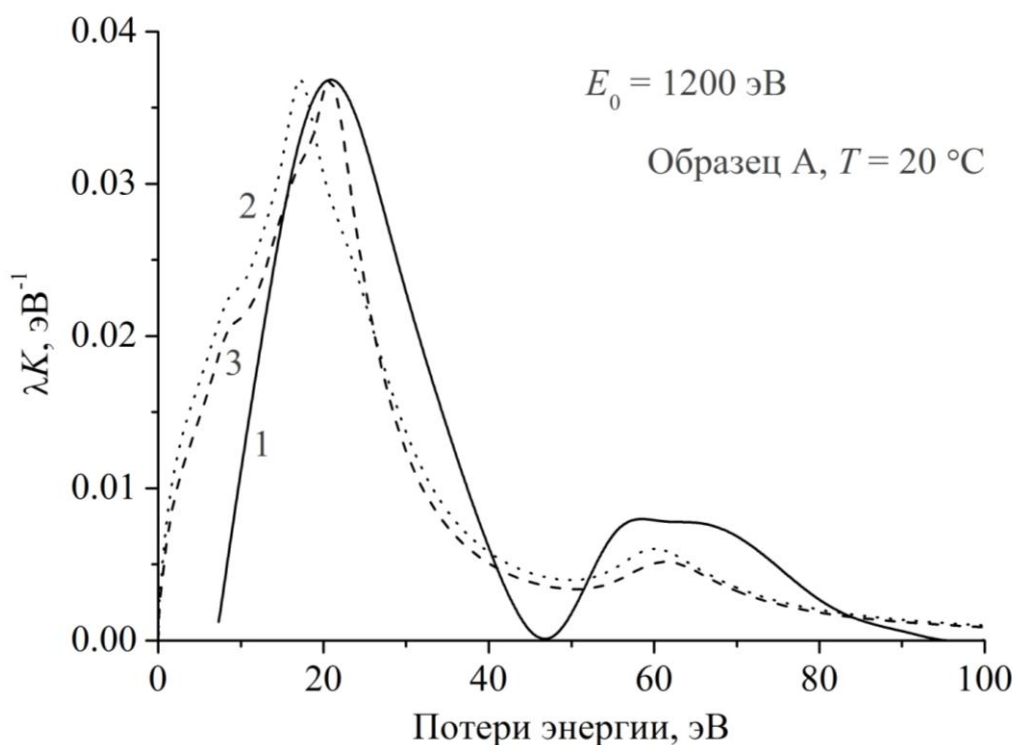


Рисунок 6.12. Экспериментальный спектр сечения неупругого рассеяния электронов для образца А (1) и модельные спектры для резкой границы раздела пленки и подложки (2) и с интерфейсным слоем моносилцида (3)

Согласие эксперимента с моделью удалось получить (кривая 3 на рисунке 6.12) предположив, что на границе раздела железо-кремний формируется химическое соединение этих материалов с собственной диэлектрической функцией, отличающейся от диэлектрических функций чистого кремния и железа.

Параметры лоренцевых осцилляторов для моносилицида мы моделировали, изменяя эти параметры чистого кремния так, чтобы максимальное значение произведения средней длины неупругого пробега электронов на сечение неупругого рассеяния составляло 0.0544 эВ^{-1} , что соответствует составу $\text{Fe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ на градуировочной прямой рисунка 6.11, а энергетическое положение максимума этой величины соответствовало среднему значению литературных данных [101] для энергии объемного плазмона моносилицида железа (20.9 эВ). С этими параметрами мы получили наилучшее согласие для структуры $\text{Fe}(1.3 \text{ нм})/\text{FeSi}(2.5 \text{ нм})/\text{Si}(100)$. Эффективная толщина слоя железа в этом случае равна 2.5 нм, что несколько больше технологической толщины 2.0 нм.

Для образца В, синтезированного при температуре подложки 270 °С, моделировать спектр сечения неупругого рассеяния с интерфейсом, состоящим только из моносилицида железа, не удалось, так как экспериментальное значение максимума произведения средней длины неупругого пробега на сечение рассеяния электронов для этого образца больше, чем у моносилицида железа. Поэтому для интерпретации экспериментальных результатов нам необходимо было рассмотреть влияние на модельные спектры дисилицида железа FeSi_2 , который, согласно литературным данным, образуется при более высоких температурах.

Параметры лоренцевых осцилляторов, подобрали, также как и для моносилицида, модификацией параметров чистого кремния с максимумом λK , соответствующим составу $\text{Fe}_{34}\text{Si}_{66}$ и энергии плазмона 20.6 эВ. Наилучшее согласие между экспериментом и модельными спектрами получено для верхнего однородного слоя смеси моно- и дисилицида железа с объемными долями 0.64 и 0.36 соответственно (рисунок 6.13).

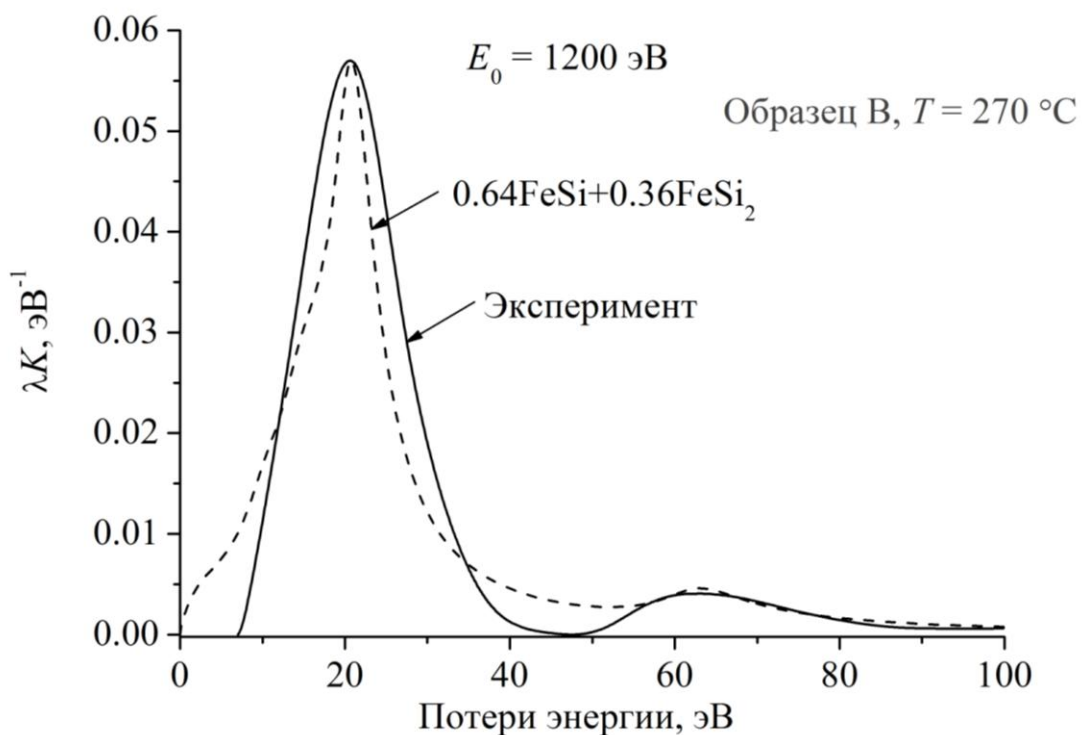


Рисунок 6.13. Экспериментальный и теоретический спектры сечения неупругого рассеяния электронов для образца, синтезированного при температуре подложки 270 °С

Для образцов, полученных при температуре 620 °С, содержание железа составляет менее 30 атомных процентов и зависит от условий синтеза. При столь малых концентрациях железа в приповерхностном слое вероятность образования больших объемных долей силицидов маловероятна. Об этом свидетельствуют и экспериментально определенные значения энергий объемного плазмона (таблица 6.6), которые в пределах погрешности измерений совпадают с энергией объемного плазмона чистого кремния. Вероятно, за счет очень большой диффузии атомов железа в кремниевую подложку образуется достаточно большой (значительно больше средней длины неупругого пробега электронов) слой твердого раствора кремния и железа. Основываясь на этом, мы моделировали спектр сечения неупругого рассеяния для образцов С, D и E как композитной однородной среды, состоящей из кремния и железа.

На рисунке 6.14 приведен экспериментальный спектр сечения неупругого рассеяния для образца E, имеющего самую малую концентрацию железа. На этом же рисунке показан спектр, полученный моделированием с однородным

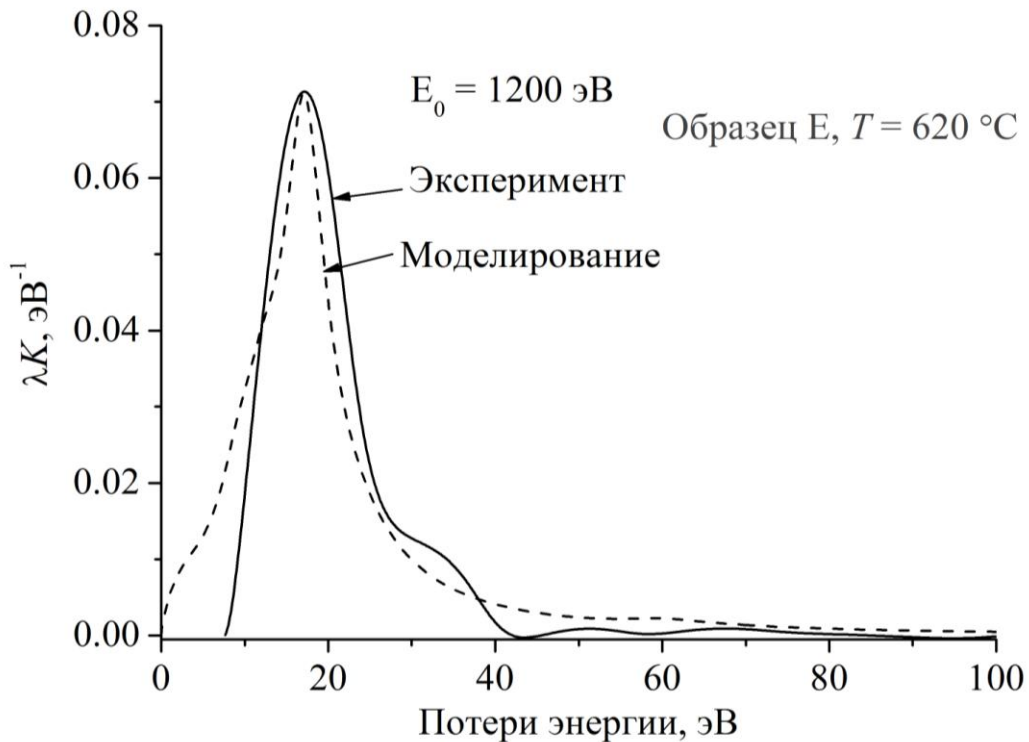


Рисунок 6.14. Экспериментальный и теоретический спектры сечения неупругого рассеяния электронов для образца, синтезированного при температуре подложки $620 \text{ }^\circ\text{C}$

распределением кремния и железа с объемными долями соответственно 90.7 и 9.3 %. Отклонение от объемной доли кремния для этого образца, рассчитанной из атомной концентрации в соответствии с градуировочной прямой (рисунок 3) и представленной в таблице 6.7, составляет 1.2 %.

6.3. Спектроскопия сечения неупругого рассеяния электронов при послойном анализе слоистой структуры Si/Fe/Si(100)

Слоистая структура Si(2нм)/Fe(10нм)/Si(100) получена в камере подготовки образцов сверхвысоковакуумного электронного спектрометра “RIBER” последовательным осаждением на монокристаллическую подложку Si(100) слоев железа и кремния по технологии, изложенной в главе 2. Кремниевая подложка предварительно подвергалась стандартной предэпитаксиальной химической обработке с последующей термообработкой в сверхвысоковакуумной камере спектрометра. Атомарная чистота поверхности подложки подтверждалась появлением сверхструктурных ДМЭ-рефлексов на заключительном этапе термообработки. Толщина слоев определялась по скорости напыления железа и кремния.

Сформированная слоистая структура для исследования методами электронной спектроскопии была перенесена в сверхвысоковакуумный спектрометр “SPECS”. После размещения образца в сверхвысоковакуумной камере спектрометра верхний защитный слой кремния толщиной 2 нм удалялся, затем проводилась регистрация спектров РФЭС, ЭОС и ХПЭЭ при последовательном стравливании верхнего слоя ионами аргона. Ускоряющее напряжение ионной пушки устанавливалось равным 2.5 кВ, ток пучка ионов Ar^+ 15 мкА.

Результаты определения относительных концентраций железа и кремния по стандартной методике вычисления атомных концентраций элементов из РФЭС линий Si2p и Fe3p представлены на рисунке 6.15. Максимальные концентрации железа наблюдаются для времен травления 5 и 10 минут. По соотношения концентраций Fe для этих времен травления можно приблизительно оценить скорость травления, которая по нашим оценкам составляет 0.25 нм/мин.

Исследование спектров сечения неупругого рассеяния электронов при изменении энергии первичных электронов от 300 до 3000 эВ также подтверждает предположение о том, что для времени травления 10 минут спектр определяется

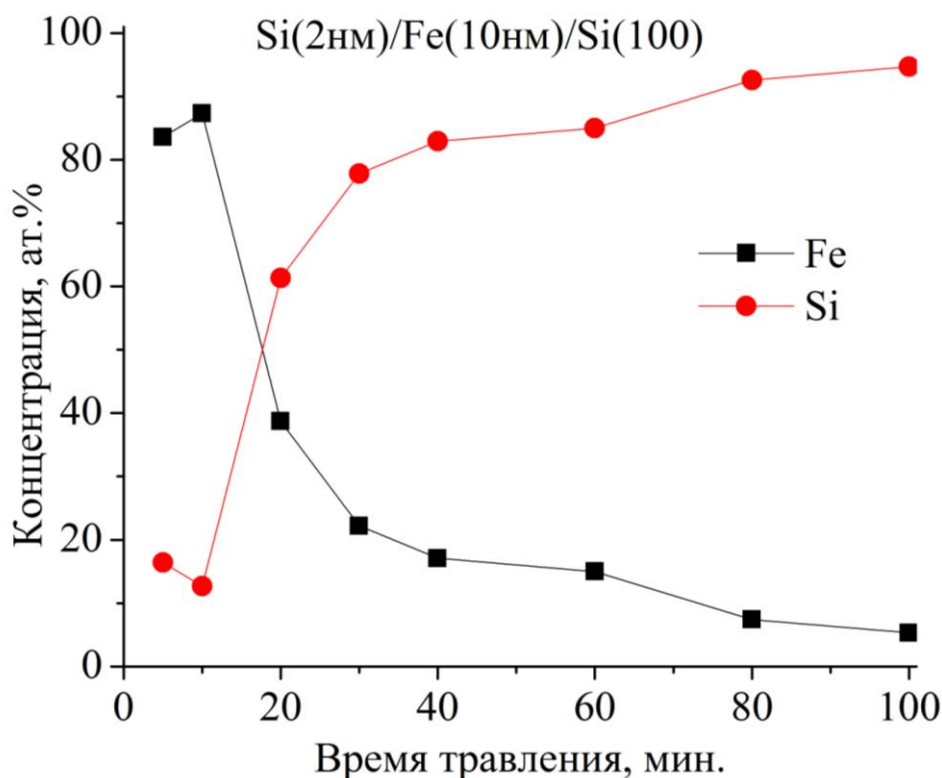


Рисунок 6.15. Относительные атомные концентрации Fe и Si

практически слоем железа. На рисунке 6.16 приведены $K\lambda$ -спектры образца Si(2нм)/Fe(10нм)/Si(100), полученные при энергии первичных электронов 300 и 1900 эВ. На этом же рисунке для сравнения показаны спектры эталонного образца чистого железа для этих же энергий первичных электронов.

Длина свободного неупругого пробега электронов в Fe при энергиях первичных электронов 300 и 1900 эВ составляет 0.72 и 2.7 нм [45], что почти в 2 раза превышает соответствующие значения для SiO₂ (см. таблицу 4.10 главы 4). В этом случае, как показывает анализ аналогичный тому, который был проведен для слоя SiO₂ на кремниевой подложке (см. раздел 4.5 главы 4), глубина анализа слоя железа методом спектроскопии потерь энергии отраженных электронов составляет приблизительно 6.5 нм. Вклад от слоев структуры, располагающихся на глубине большей 6.5 нм, в итоговый спектр потерь энергии отраженных электронов не превышает при этой энергии 5%. Эти оценки хорошо согласуются с результатами, представленными на рисунке 6.16, из которых

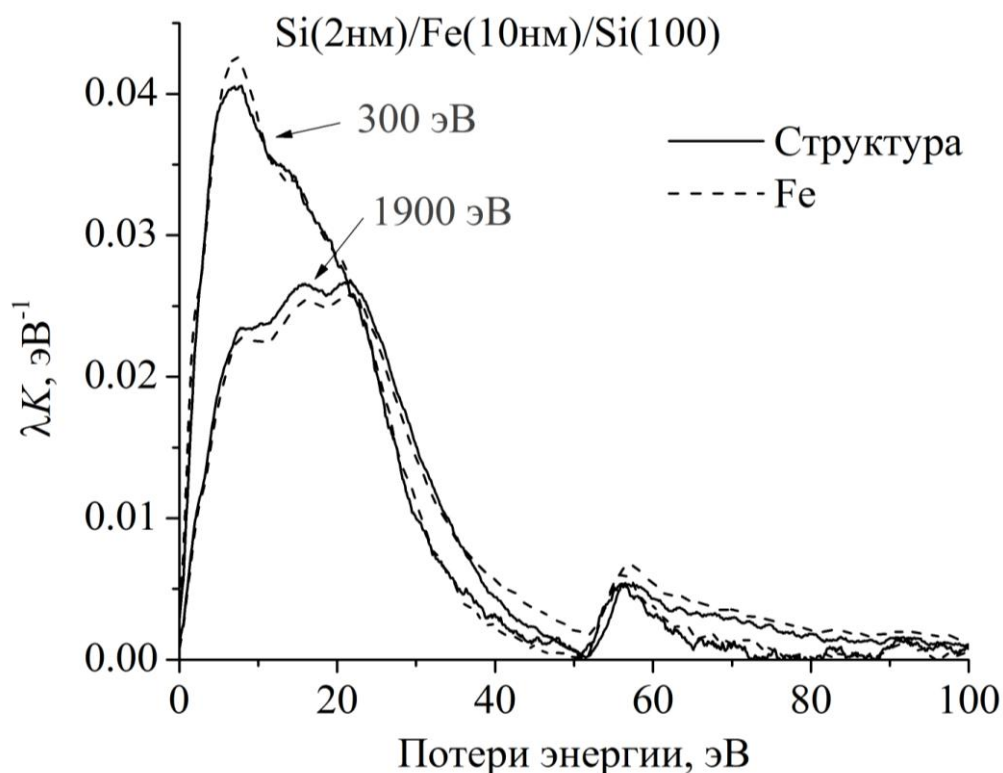


Рисунок 6.16. Спектры сечения неупругого рассеяния электронов структуры Si(2нм)/Fe(10нм)/Si(100) и Fe при разных энергиях первичных электронов после травления ионами Ar^+ в течение 10 минут

следует, что и для энергий первичных электронов 300 эВ и 1900 эВ, спектры сечения неупругого рассеяния слоистой структуры после травления ионами Ar^+ практически полностью соответствуют спектрам чистого железа.

Последующее травление ионами Ar^+ приводит к существенным изменениям спектров сечения неупругого рассеяния электронов. На рисунке 6.17 Представлены зависимости $K\lambda$ -спектров для энергии первичных электронов 1200 эВ от времени травления ионами аргона.

На начальных стадиях ионного травления (времена травления 5 и 10 минут) спектры сечения неупругого рассеяния электронов практически не отличаются от спектров для чистого железа. Следующие 10 минут травления приводят к существенному увеличению максимума $K\lambda$ -спектра. По форме спектр становится подобным спектру кремния с единственным отчетливо выраженным максимумом,

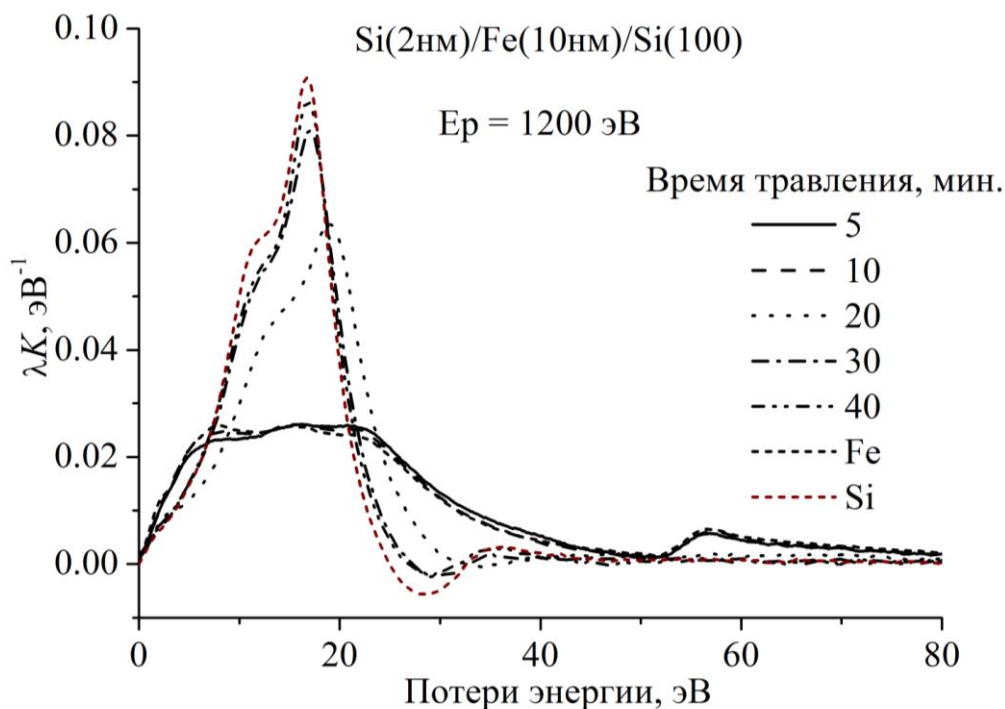


Рисунок 6.17. Спектры сечения неупругого рассеяния для разных времен травления образца Si(2нм)/Fe(10нм)/Si(100)

соответствующим возбуждению объемного плазмона, и особенностью на низкоэнергетической стороне спектра, связанной с потерями на возбуждение поверхностного плазмона. Максимум потерь энергии спектра заметно сдвинут в сторону больших потерь энергии относительно спектра чистого кремния.

Подобные изменения спектров наблюдаются при всех энергиях первичных электронов в интервале 300 ÷ 3000 эВ.

Попытка объяснить изменение энергетического положения и максимума $K\lambda$ -спектра на этом этапе травления ионами аргона моделированием сечения неупругого рассеяния электронов в структуре пленка (Fe)/подложка (Si) не приводит к положительному результату. Результаты моделирования подобны тем, которые представлены для композитной структуры Fe_xSi_{1-x} на рисунках 5.7 и 5.8 раздела 5.1 главы 5. Из этих результатов следует, что при объемной доле кремния, начиная с 20% и выше, максимум спектра соответствует положению максимума в

чистом кремнии, а его амплитуда не превышает 0.04 эВ^{-1} , что существенно меньше экспериментально определенного значения.

Для структуры Fe(*d*)/Si(100) подобный переход имеет место при толщине пленки железа менее 8 нм. Амплитуда спектра при такой толщине пленки железа незначительно отличается от соответствующей величины для эталонного образца железа.

Моделированием спектров сечения неупругого рассеяния электронов структуры Fe(*d*)/Si(100) после травления ионами Ar^+ в течение 20 минут для разных энергий первичных электронов в предположении совершенной границы раздела пленка подложка определена эффективная толщина d_{eff} пленки Fe для каждой энергии первичных электронов E_0 из условия совпадения экспериментальных и расчетных максимумов спектров λK_{max} (таблица 6.8).

Таблица 6.8

Эффективная толщина пленки Fe структуры Fe(*d*)/Si(100).

	$E_0, \text{эВ}$				
	300	600	1200	1900	3000
$\lambda K_{\text{max}}, \text{эВ}^{-1}$	0.0578	0.0614	0.0635	0.0632	0.0632
$d_{\text{eff}}, \text{нм}$	0.8	1.2	2.5	3.9	5.8
$d_{0.95}, \text{нм}$	1.8	2.8	4.6	6.5	9.4
$d_{\text{eff}}/d_{0.95}, \text{отн. ед.}$	0.44	0.43	0.54	0.60	0.62

Значительное возрастание эффективной толщины пленки железа с увеличением энергии первичных электронов, следствием чего является возрастание глубины анализа, свидетельствует о том, что железо присутствует в верхнем слое структуры с переменной концентрацией на достаточно большой глубине. По оценке скорости травления ионами Ar^+ , приведенной выше, толщина остаточного слоя Fe в предположении последовательного удаления верхних слоев железа в отсутствии взаимной диффузии атомов Fe и Si и перемешивания их под действием ионного пучка, должна быть равна приблизительно 7 нм.

В таблице приведена также толщина слоя железа $d_{0,95}$ для каждой энергии первичных электронов, вклад от которого в итоговый $K\lambda$ -спектр составляет 95%.

Количественные характеристики спектров сечения неупругого рассеяния электронов (максимальное значение спектра λK_{\max} и энергетическое положение максимума потерь энергии T_{\max}) в зависимости от времени травления ионами Ar^+ представлены на рисунках 6.18 и 6.19. На этих же рисунках приведены соответствующие характеристики для эталонных образцов Si и Fe.

Для небольших времен травления (5 и 10 минут) значения λK_{\max} и T_{\max} определяются достаточно большим по толщине слоем железа, оставшимся после травливания верхнего защитного слоя кремния. После промежуточного этапа травления в 20 минут максимальное значение спектра практически не зависит от энергии первичных электронов. Промежуточное значение между кремнием и железом имеет также энергия максимума спектра T_{\max} . При дальнейшем

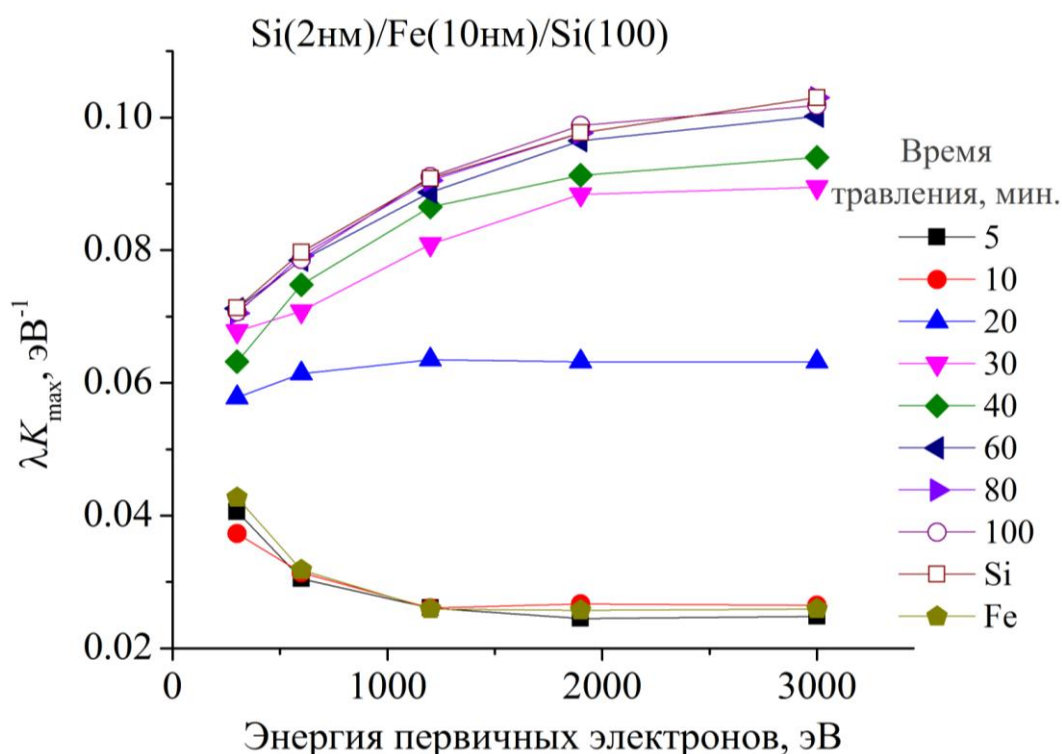


Рисунок 6.18. Зависимости максимумов спектров сечения неупругого рассеяния от энергии первичных электронов

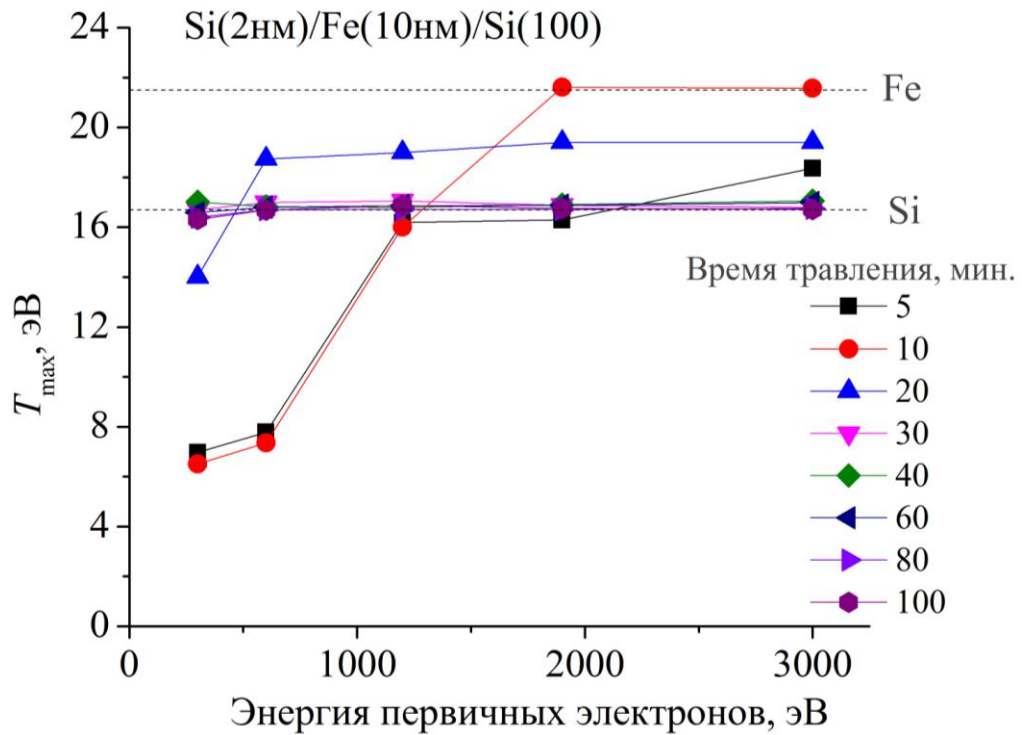


Рисунок 6.19. Зависимости энергетических положений максимумов спектров сечения неупругого рассеяния от энергии первичных электронов

травлении верхнего слоя структуры параметры спектров последовательно приближаются к соответствующим параметрам эталонного образца чистого Si.

Из анализа результатов, представленных на рисунках 6.18 и 6.19, видно, что при достаточно больших временах травления, когда присутствие атомов железа в структуре минимально, энергетическое положение максимума практически совпадает со значением T_{\max} для Si. Например, для времени травления 40 минут среднее отклонение T_{\max} в слоистой структуре от эталонного кремния составляет приблизительно 1%. В то же время аналогичное значение для λK_{\max} превышает 7%. Эти результаты еще раз подтверждают сделанный ранее вывод о том, что максимальные значения спектров сечения неупругого рассеяния электронов более чувствительны к изменению состава образца в сравнении с энергетическим положением этого максимума.

Для определения эффективной толщины слоя Fe в структуре после травления в течение 30 и 40 минут было проведено компьютерное моделирование спектров сечения неупругого рассеяния электронов, как это было сделано ранее для времени травления 20 минут.

Результаты моделирования представлены в таблице 6.9.

Таблица 6.9

Результаты моделирования $K\lambda$ -спектров структуры Fe(*d*)/Si(100).

Время травления, мин.		E_0 , эВ				
		300	600	1200	1900	3000
30	λK_{\max} , эВ ⁻¹	0.0679	0.0708	0.0809	0.0885	0.0895
	d_{eff} , нм	0.39	0.75	1.1	1.5	2.6
	$d_{\text{eff}}/d_{0.95}$, отн. ед.	0.22	0.27	0.25	0.23	0.28
40	λK_{\max} , эВ ⁻¹	0.0632	0.0748	0.0865	0.0913	0.094
	d_{eff} , нм	0.56	0.57	0.77	1.3	2.0
	$d_{\text{eff}}/d_{0.95}$, отн. ед.	0.31	0.20	0.17	0.20	0.21
	$d_{0.95}$, нм	1.8	2.8	4.6	6.5	9.4

Для спектров с небольшим содержанием атомов Fe в структуре, как и в случае, представленном в таблице 6.8, нет явной зависимости отношения $d_{\text{eff}}/d_{0.95}$ от энергии первичных электронов. Средние значения этого отношения монотонно уменьшаются от 0.53 для времени травления 20 минут до 0.22 для времени травления 40 минут.

Несмотря на то, что максимальное значение спектра сечения неупругого рассеяния электронов более чувствительно к изменению элементного состава системы Fe_xSi_{1-x}, при количественном анализе $K\lambda$ -спектров необходимо учитывать энергетический сдвиг этого максимума при изменении относительной доли Fe в этой структуре. В исследуемой структуре для времени травления 20 минут максимальное значение энергетических потерь имеет промежуточное значение между кремнием и железом и составляет в среднем 19.3 ± 0.2 эВ,

которое существенно отличается от соответствующих величин для Si и Fe. Это может быть объяснено формированием в структуре силицидов железа, как ранее нами было показано при анализе слоистых структур Fe/Si(100), синтезированных при комнатной температуре и в процессе реактивной эпитаксии [A12] (см. также раздел 6.2 данной главы).

Выводы к главе 6

Исследованы спектры характеристических потерь энергии отраженных электронов и спектры сечения неупругого рассеяния электронов слоистых структур системы Si/Fe(d) и Fe/Si(d) с различной толщиной верхнего слоя d , полученные при разных энергиях первичных электронов.

С помощью методики, апробированной ранее для определения концентрации Fe и Si в однородной системе Fe_xSi_{1-x} , определены относительные атомные концентрации железа и кремния в слоистых структурах.

Полученные результаты показали, что при формировании слоев в исследуемых структурах имеет место достаточно однородное распределение элементов в интерфейсе. Причиной этого могут служить высокая взаимная диффузия и шероховатость границ раздела.

Проведено систематическое изучение спектров потерь энергии отраженных электронов в слоистых структурах Fe(d)/Si(100) с разной толщиной слоя железа, изменяющегося, в том числе, в процессе ионного травления при послойном анализе данных структур. Показано, что для количественной интерпретации полученных результатов необходимо учитывать возможность образования различных фаз силицидов железа в исследованных структурах даже при комнатной температуре.

Полученные результаты продемонстрировали более высокую чувствительность спектров сечения неупругого рассеяния электронов к элементному составу железо-кремниевых структур в сравнении с традиционными методиками анализа физико-химических свойств этих структур по

энергетическим потерям в спектроскопии характеристических потерь энергии отраженных электронов.

На примере слоистых структур Fe/Si(100), полученных при различных технологических условиях, показаны новые возможности количественного анализа элементного состава, распределения элементов по глубине, формирования различных фаз силицидов с использованием результатов компьютерного моделирования сечения неупругого рассеяния.

ГЛАВА 7. РАЗЛОЖЕНИЕ СПЕКТРОВ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И СЕЧЕНИЙ НЕУПРУГОГО РАССЕЙЯНИЯ НА ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ

Разложение электронных спектров на элементарные составляющие широко используется в фотоэлектронной спектроскопии для изучения химических связей, спин-орбитального расщепления дублетных фотоэлектронных линий, выявления и идентификации поверхностных составляющих фотоэлектронных спектров в различных материалах и слоистых структурах [47, 162].

Аппроксимация экспериментальных спектров осуществляется обычно с помощью компьютерного моделирования функциями Гаусса, Лоренца, их комбинаций или функциями Фойгта, представляющими собой свертки функций Лоренца и Гаусса.

Впервые метод разложения спектров характеристических потерь энергии электронов на элементарные составляющие был апробирован нами для контроля процесса термической очистки кремниевых подложек [A1,A2]. Показана возможность количественного анализа элементного состава поверхности по спектрам потерь энергии отраженных электронов.

В дальнейшем, разложение спектров на элементарные возбуждения с использованием универсальных функций Тоугаарда проводилось для спектров сечения неупругого рассеяния электронов. В этих спектрах, в отличие от СХПЭЭ вычтен фон неупругих электронов и пики кратных потерь, что значительно упрощает процедуру разложения и повышает достоверность результатов.

В данной главе представлены результаты разложения спектров сечения неупругого рассеяния электронов на элементарные составляющие объемной и поверхностной природы для элементарного кремния, переходных металлов Fe и Mn, а также различных силицидов железа.

7.1. Аппроксимация экспериментальных спектров характеристических потерь энергии электронов на элементарные составляющие при термической очистке кремниевых пластин

Для проведения исследований использовался многоцелевой комплекс аппаратуры для изучения физико-химических и вторично-эмиссионных свойств поверхности твердых тел с четырехсеточным сферическим энергоанализатором задерживающего поля (глава 2).

Количество примесей на поверхности образца кремния (111) изменялось в процессе термической обработки. Максимальная температура нагрева образцов составляла 1200 °С, время нагрева – 3-5 мин. На каждой стадии термообработки при энергии первичных электронов 450 эВ были записаны спектры характеристических потерь энергии электронов и Оже-спектры. Запись спектров осуществлялась в виде первой производной от функции распределения по энергиям электронов dN/dE . Амплитуда модулирующего напряжения 0.8 В. Давление в рабочей камере установки при записи спектров составляло $\sim 10^{-7}$ Па.

На рисунке 7.1. показана эволюция спектров ХПЭЭ и соответствующих Оже-спектров на разных стадиях очистки поверхности. Все спектры нормированы на упругий пик, в скобках приведены коэффициенты усиления, вертикальной пунктирной линией отмечено положение пика упруго отраженных электронов. Верхний спектр записан на начальной стадии очистки образца, ниже приведены спектры, снятые на последующих этапах термообработки.

Видно, что на Оже-спектрах присутствуют пики с энергиями 92 эВ и 272 эВ. Пик с энергией 92 эВ соответствует возбуждению *LMM* Оже-перехода в кремнии, а пик с энергией 272 эВ является следствием *KLL* Оже-перехода в углероде

В качестве величины, характеризующей содержание Si и C на поверхности образца, принято отношение амплитуд их Оже-пику (I_{Si}/I_C).

По мере очистки поверхности образца происходят значительные изменения как в Оже-спектрах (на рисунке 7.1 область от 0 до 300 эВ), так и в спектрах характеристических потерь энергии электронов (область от 380 до 450 эВ). Так,

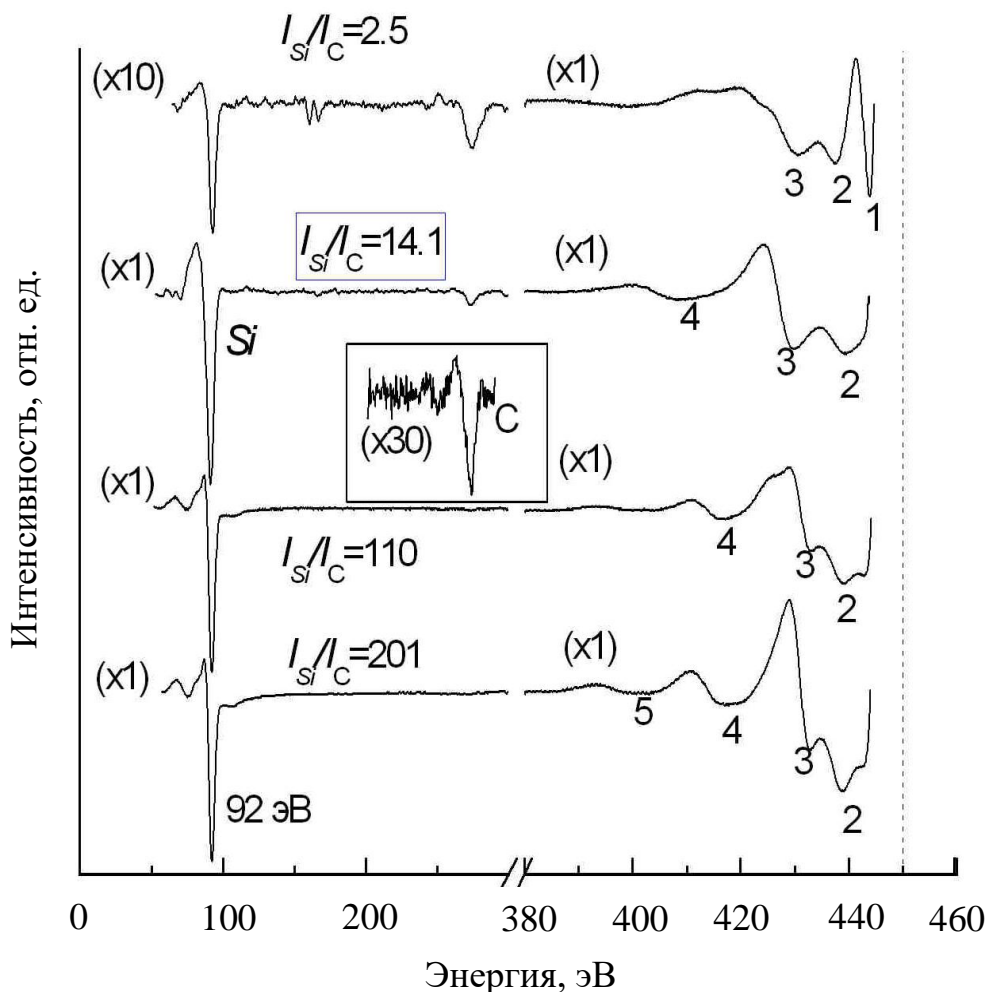


Рисунок 7.1. Эволюция экспериментальных Оже-электронных спектров и спектров характеристических потерь энергии электронов в процессе термической обработки

на верхнем Оже-спектре помимо Оже-пика углерода и Оже-пика кремния наблюдается группа пиков в области энергий 166 эВ. Эти пики обусловлены ионизационными потерями в углероде, энергия ионизации которого составляет 284 эВ [44]. Они присутствуют в спектре только на начальных стадиях термообработки. Видно, что на последующих этапах очистки относительная амплитуда Оже-пика кремния возрастает, амплитуда пика углерода, наоборот, уменьшается, так что на завершающих стадиях термообработки его можно зарегистрировать в спектре только при большом коэффициенте усиления (см. вставку на рисунке 7.1).

На спектрах характеристических потерь энергии электронов наблюдается группа перекрывающихся пиков, обусловленных, возбуждением в образце плазменных колебаний. С увеличением отношения I_{Si}/I_C наблюдаются довольно сложные изменения в этой области спектра, связанные не только с изменением относительных амплитуд пиков, но также их положений и количества пиков.

Так, на верхнем спектре потерь энергии электронов, соответствующем начальной стадии очистки, когда поверхность покрыта слоем углеродосодержащих примесей, можно выделить 3 пика. Пик 1, прилегающий к упругому пику, располагается отдельно от остальных пиков, что исключает их влияние на его параметры. Для него была определена энергия потерь, которая составила $T_1 = 6.3$ эВ. Этот пик в соответствии с литературными данными связан с возбуждением π -плазмона в углероде [41,163,164]. Энергии потерь для второго и третьего пиков составили 13.7 эВ и 26.3 эВ. Кроме того, на пике 3 наблюдается небольшая особенность в области энергий 22.5 эВ. Такие энергии характерны для возбуждения поверхностного плазмона и $(\pi+\sigma)$ -плазмона в углероде. В литературе для них приводятся энергии потерь 13-16 эВ и 21-34 эВ соответственно. Большой диапазон энергий обусловлен изменением плотности углерода в зависимости от его структурной модификации. Для аморфного углерода ($\rho = 1.8 \cdot 10^3$ кг/м³) энергия возбуждения объемного плазмона составляет 22.5 эВ, для углерода в форме графита ($\rho = 2.3 \cdot 10^3$ кг/м³) – 27.0 эВ. Наибольшая энергия – 33.3 эВ затрачивается на возбуждение объемных колебаний в алмазе ($\rho = 3.5 \cdot 10^3$ кг/м³).

На начальных стадиях очистки кремниевых подложек преобладающим является пик с энергией 27.0 эВ, но с уменьшением содержания углерода на поверхности преобладает пик с интенсивностью 22.5 эВ. Эта составляющая пика объемного плазмона может быть связана не только с аморфизацией углеродосодержащей пленки на поверхности кремния, но и с образованием карбида кремния, энергия возбуждения которого также составляет 22.5 эВ [165]. Таким образом, наблюдаемую сложную структуру пика 3 можно связать с возбуждением объемных плазмонов в пленке, образованной углеродом разной плотности.

При дальнейшем увеличении относительного содержания кремния на поверхности пик 1 больше не наблюдается, происходит перераспределение интенсивностей пиков 2 и 3, а энергии потерь для них уменьшаются до значений 12.1 эВ и 17.9 эВ, которые близки к энергиям возбуждения поверхностных и объемных плазмонов в кремнии (энергии 10.0-11.2 эВ и 16.9-17.4 эВ). Также растет число регистрируемых пиков. Так на спектре $I_{Si}/I_C = 14.1$ появляется ранее не наблюдаемый пик 4, энергия потерь которого уменьшается по мере очистки образца от 46.3 эВ до 36.1 эВ. Кроме этого, на более поздних стадиях термообработки появляется еще один пик – пик 5. Энергии потерь пика 5 на конечной стадии очистки составила 54.6 эВ соответственно. Пики 4 и 5 – пики кратных объемных плазменных колебаний в кремнии.

Для количественной интерпретации полученных результатов была проведена компьютерная обработка экспериментальных спектров. Анализ проводился по интегральным спектрам, поэтому исходные спектры, полученные в дифференциальном виде, были предварительно проинтегрированы численными методами, и из них был вычтен фон.

Вычитание фоновой составляющей в области энергий до 70 эВ ниже пика упруго отраженных электронов осуществлялось в пакете программ Quases Simple Backgrounds, разработанном Тоугаардом [166]. Данный программный продукт позволяет вычитать фон из спектра линейным способом, при котором фоновая прямая задается начальной и конечной точками спектра и нелинейными методами Ширли и Тоугаарда. Для вычитания фона неупругих электронов по методу Тоугаарда в программе использовалась двухпараметрическая универсальная функция сечения неупругого рассеяния электронов (глава 1). Значения параметров подбирались таким образом, чтобы фоновая кривая в области низких энергий как можно лучше совпадала с экспериментальным спектром.

На рисунке 7.2 на примере одного из экспериментальных спектров показан результат вычитания фона неупругих электронов линейным методом, методами Ширли и Тоугаарда.

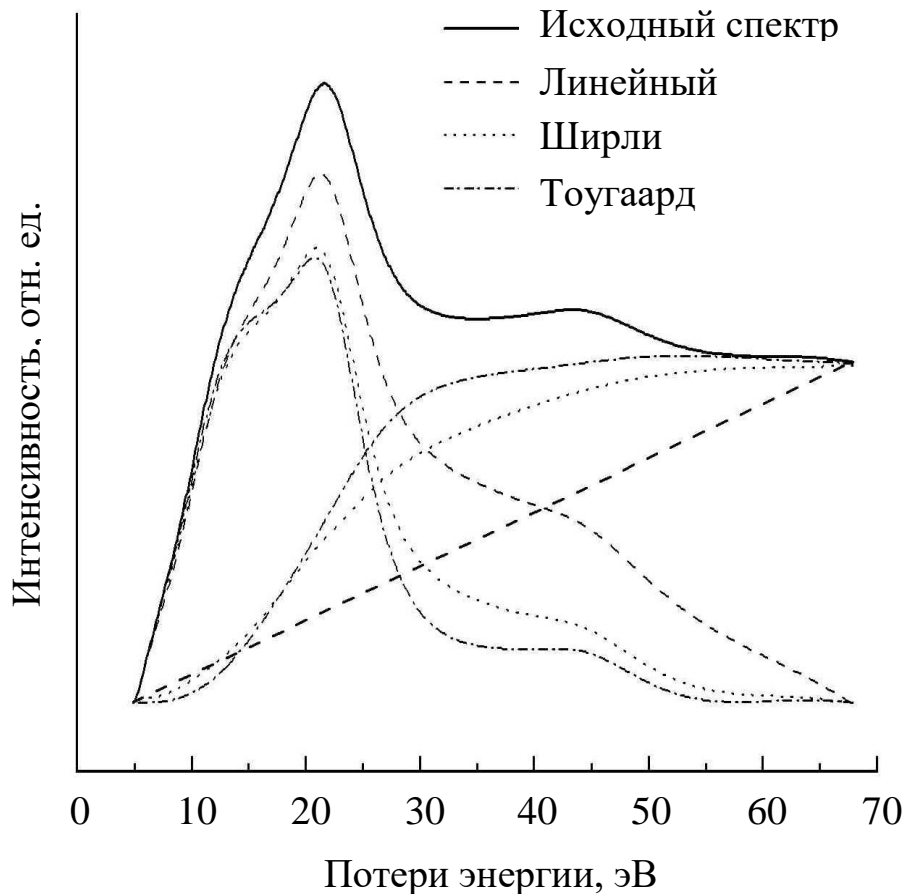


Рисунок 7.2. Исходный спектр характеристических потерь энергии электронов, фоновые кривые и спектры, полученные в результате вычитания фона различными методами

Сплошной линией показан спектр, полученный после интегрирования исходного дифференциального спектра, штриховыми и пунктирными — фоновые кривые и спектры после вычитания фоновой составляющей. Как видно, наиболее простым является вычитание линейного фона. Фоновые кривые, получаемые в методах Ширли и Тоугаарда, имеют более сложную форму. Аналогичным образом проведено вычитание фона из всех экспериментальных спектров.

Экспериментальные спектры моделировались отдельными пиками гауссовой формы, энергии которых соответствовали энергиям потерь на возбуждение поверхностных, объемных, а также кратных объемных плазмонов в кремнии и углероде. На основании анализа дифференциальных спектров ХПЭЭ для углерода были учтены две формы: графита с энергией потерь 27.0 эВ (форма

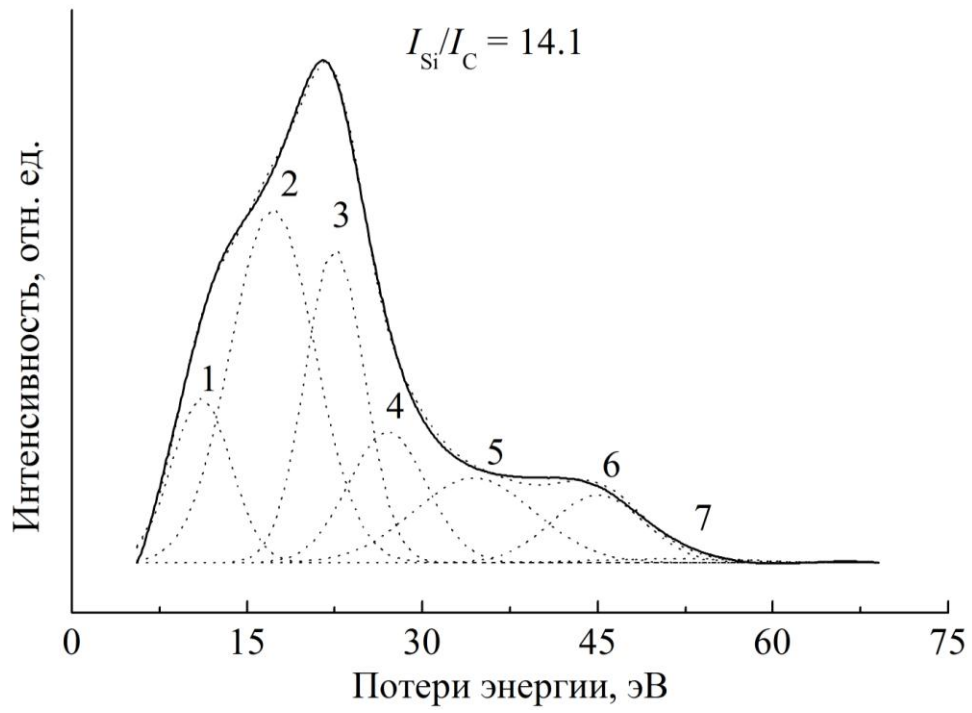
C1) и аморфного углерода с энергией 22.5 эВ (форма *C2*). Для объемного плазмона кремния энергия плазмона принималась равной 17.2 эВ.

Рисунок 7.3 иллюстрирует разложение спектров ХПЭЭ на отдельные пики на разных стадиях очистки образца. Все спектры разложены на 7 пиков, так как в заданном интервале, согласно анализу дифференциальных спектров, могут присутствовать поверхностный и объемный плазмоны кремния, поверхностный плазмон углерода, объемный плазмон аморфного углерода, объемный плазмон графита, а также кратные объемные плазмоны кремния и углерода. Пики поверхностных плазменных колебаний в кремнии и углероде из-за их близкого расположения заменены одним пиком.

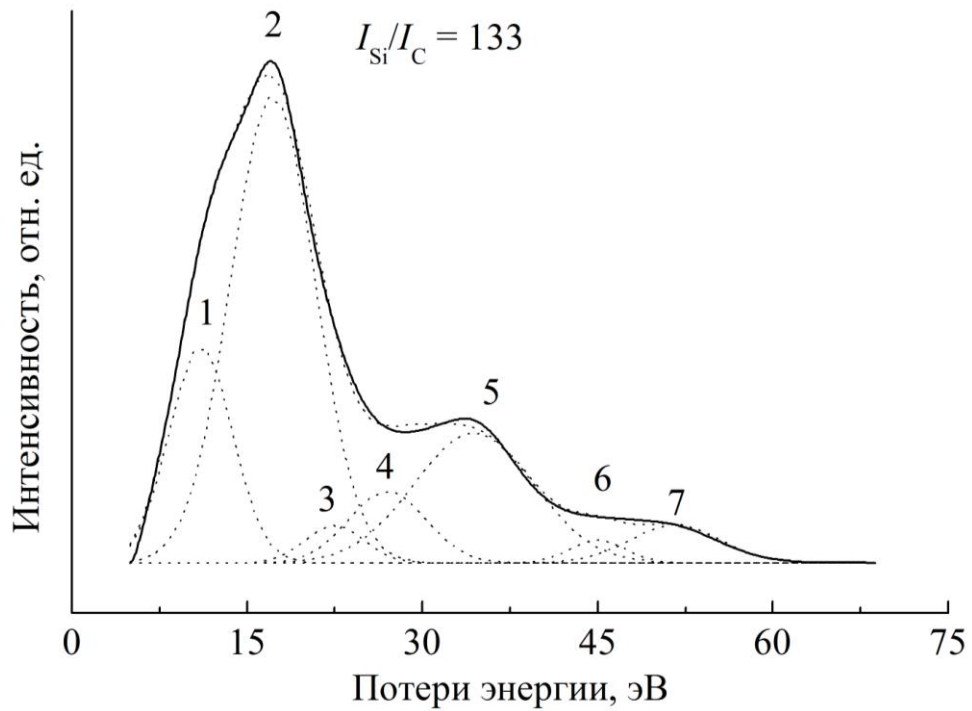
Таким образом, низкоэнергетический пик, обозначенный на рисунке 6.3 цифрой 1, соответствует возбуждению в образце поверхностных плазменных колебаний в кремнии и углероде. Пик 2 описывает объемные возбуждения в кремнии, пики 3 и 4 соответственно – объемные плазмоны углерода, находящегося в разных формах.

Пики 5 и 6 описывают кратные объемные плазменные колебания в Si и C. Их энергии равны 34.4 эВ и 45.0 эВ. Пик 7 с энергией 51.6 эВ соответствует возбуждению трехкратных плазмонов в кремнии. Видно, что по мере очистки образца с увеличением содержания кремния на поверхности возрастают амплитуды и площади пиков плазменных колебаний в кремнии (пики 2, 5, 7), в то время как вклад в спектр пиков углерода уменьшается.

При аппроксимации были зафиксированы значения энергий объемных плазмонов и их ширина. Ширина пиков на всех этапах термической обработки считалась постоянной и определялась методом подбора таким образом, чтобы экспериментальные и аппроксимирующие спектры имели наибольшее совпадение. Параметры пика поверхностных плазмонов оставались свободными для варьирования.



а)



б)

Рисунок 7.3. Моделирование спектров характеристических потерь энергии электронов: а - на начальной стадии очистки образца ($I_{Si}/I_C=14.1$); б - на более поздней стадии очистки ($I_{Si}/I_C=133$)

Значения нефиксированных параметров пиков при моделировании подбирались из условия наилучшего совпадения экспериментального и модельного спектров, критерием которого являлся параметр χ^2 , определяемый суммой квадратов разностей между экспериментальным и расчетным спектрами.

За количественную характеристику содержания кремния и углерода на поверхности принято отношение площадей, полученных в результате аппроксимации пиков объемных плазмонов кремния к суммарной площади объемных плазмонов углерода в двух формах ($S_{Si}/S_{(C1+C2)}$). Так, для спектра, соответствующего $I_{Si}/I_C = 14.1$, это отношение составляет 1.04, а для спектра на более поздней стадии отчистки с $I_{Si}/I_C = 133$ это отношение равно 5.09. Таким образом, по изменению площадей пиков характеристических потерь энергии электронов можно судить об изменении концентрации атомов углерода на поверхности.

На рисунке 7.4 представлена зависимость отношения площадей пиков объемных плазмонов кремния к суммарной площади объемных плазмонов углерода в двух формах от относительной концентрации кремния и углерода для разных методов вычитания фона. Для всех трех способов вычитания фона полученные результаты можно описать линейной зависимостью. Как и следовало ожидать, для линейного метода, наиболее приближенного, коэффициент корреляции намного меньше, чем в методах Ширли и Тоугаарда. Его значение для линейного способа вычитания фона составило 0.94, в то время как для Ширли и Тоугаарда - 0.99 и 0.98 соответственно.

Существенно, что для каждого из представленных способов вычитания фона отношение площадей пиков характеристических потерь энергии отраженных электронов более чем на порядок превышает отношение амплитуд оже-пиков кремния и углерода, что говорит о высокой поверхностной чувствительности спектров потерь к присутствию атомов углерода на поверхности. Наилучшая линейная аппроксимация получена для вычитания фона методами Ширли и Тоугаарда. Тангенс угла наклона аппроксимирующей прямой

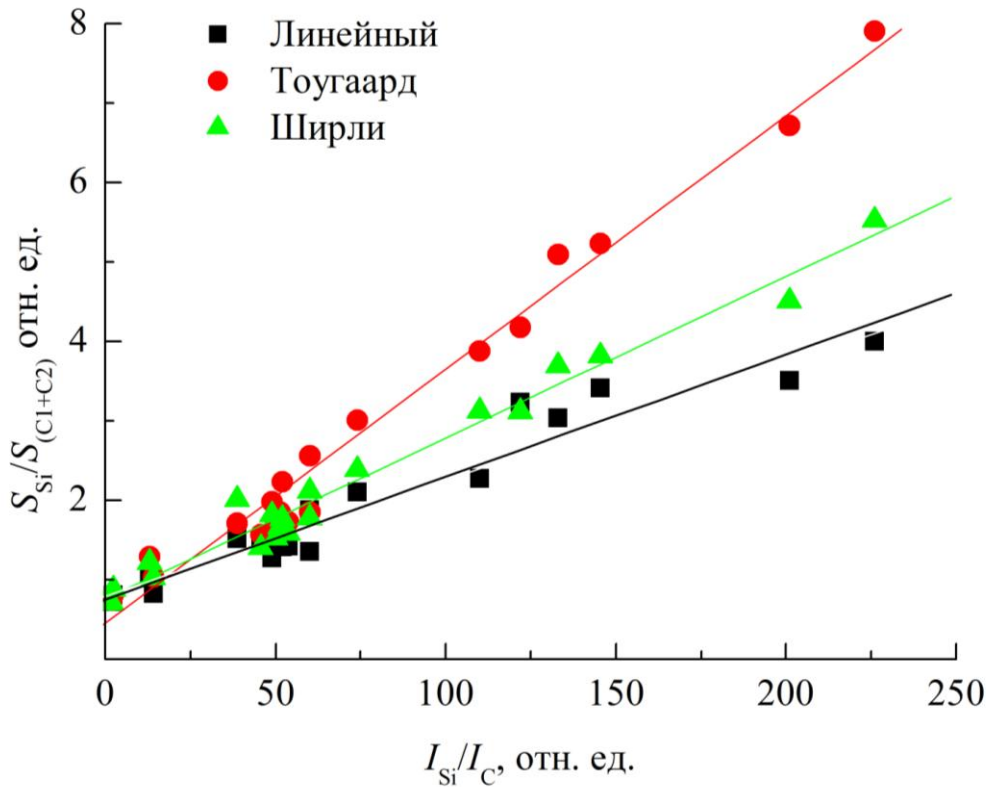


Рисунок 7.4. Зависимости отношения площадей пика кремния к суммарной площади пиков углерода в двух формах от относительной концентрации кремния и углерода

больше для метода Тоугаарда. Это делает данный метод более предпочтительным для проведения количественных оценок по спектрам характеристических потерь энергии электронов.

Применяя выражение (1.7 главы 1) для расчета атомных концентраций по методу коэффициентов элементной чувствительности для кремния и углерода, получим следующее выражения для атомной концентрации кремния X_{Si} на поверхности образца:

$$X_{Si} = \left(1 + \frac{I_C}{I_{Si}} \cdot \frac{R_{Si}}{R_C} \right)^{-1}. \quad (7.1)$$

С учетом того, что отношение амплитуд Оже-пиков кремния и углерода пропорционально отношению площадей пиков плазменных потерь данное выражение можно записать так

$$X_{Si} = \left(1 + \frac{S_{(C1+C2)}}{S_{Si}} \cdot \frac{R_{Si}}{R_C} \cdot \frac{1}{\kappa} \right)^{-1}, \quad (7.2)$$

здесь κ – тангенс угла наклона полученной прямой. Введя по аналогии с Оже-спектроскопией коэффициенты элементной чувствительности для спектров ХПЭЭ, получим

$$X_{Si} = \left(1 + \frac{S_{(C1+C2)}}{S_{Si}} \cdot \frac{R_{Si}^{ХПЭЭ}}{R_C^{ХПЭЭ}} \right)^{-1}. \quad (7.3)$$

Коэффициенты элементной чувствительности для Оже-спектров и спектров ХПЭЭ связаны между собой через тангенсы наклона соответствующих прямых

$$\frac{R_{Si}}{R_C} = k \cdot \frac{R_{Si}^{ХПЭЭ}}{R_C^{ХПЭЭ}}. \quad (7.4)$$

Таким образом, в СХПЭЭ также может быть применен метод коэффициентов элементной чувствительности со своими коэффициентами.

7.2. Разложение спектров сечения неупругого рассеяния электронов в кремнии на универсальные функции Тоугаарда

Как отмечалось ранее, спектры сечения неупругого рассеяния электронов, в отличие от спектров характеристических потерь энергии электронов, значительно проще по своей структуре, так как не содержат пики кратных потерь и фон неупругих электронов, что делает их более предпочтительными для разложения на элементарные составляющие.

В данном разделе представлены результаты моделирования $K\lambda$ -спектров в кремнии с помощью трехпараметрических функций Тоугаарда (формула (1.44) главы 1) [A18]. Функции Тоугаарда, описывающие универсальные классы сечений неупругого рассеяния электронов, лучше, чем функции Гаусса, Лоренца и их комбинаций соответствуют физическим механизмам рассеяния электронов в твердых телах.

Спектры потерь энергии отраженных электронов регистрировались с помощью сверхвысоковакуумного электронного спектрометра SPECS для серии образцов Si, полученных при различных технологических условиях, имеющих разную кристаллографическую ориентацию.

Детальный анализ экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов и спектров сечения неупругого рассеяния электронов в кремнии приведен в главе 4.

Наличие отрицательных значений λK , особенно ярко проявляющееся при небольших значениях энергии первичных электронов (рисунок 4.9 главы 4), вызывает расхождение расчетного спектра с экспериментальным со стороны высоких потерь энергии. В связи с этим диапазон аппроксимации выбирался до значений энергий потерь T , при которых экспериментальный и расчетный спектры совпадают со стороны больших энергий потерь.

Количество расчетных пиков выбиралось из двух критериев: наилучшее совпадение расчетного и экспериментального спектров и наиболее близкие потери энергии расчетных пиков к энергиям экспериментальных пиков, наблюдаемых в СХПЭЭ, приведенным в [101].

На рисунке 7.5 показан результат моделирования спектра сечения неупругого рассеяния для Si (111) при энергиях первичных электронов 300 и 1900 эВ. Обозначения подгоночных пиков соответствуют общепринятым [101]: S_1 , S_3 , S – поверхностные возбуждения, E_2 , V – объемные.

Параметры функции Тоугаарда B , C , D варьировались до достижения наилучшего совпадения расчетного спектра с экспериментальным. В силу малой интенсивности пиков S_1 , E_2 и S_3 значение параметра D , определяющего ширину пика, для пика S_1 устанавливалось близким к параметру D пика E_2 . Аналогичным образом, ширина пика S_3 устанавливалась близкой к ширине пика V .

Описанная выше процедура применена для всех образцов Si.

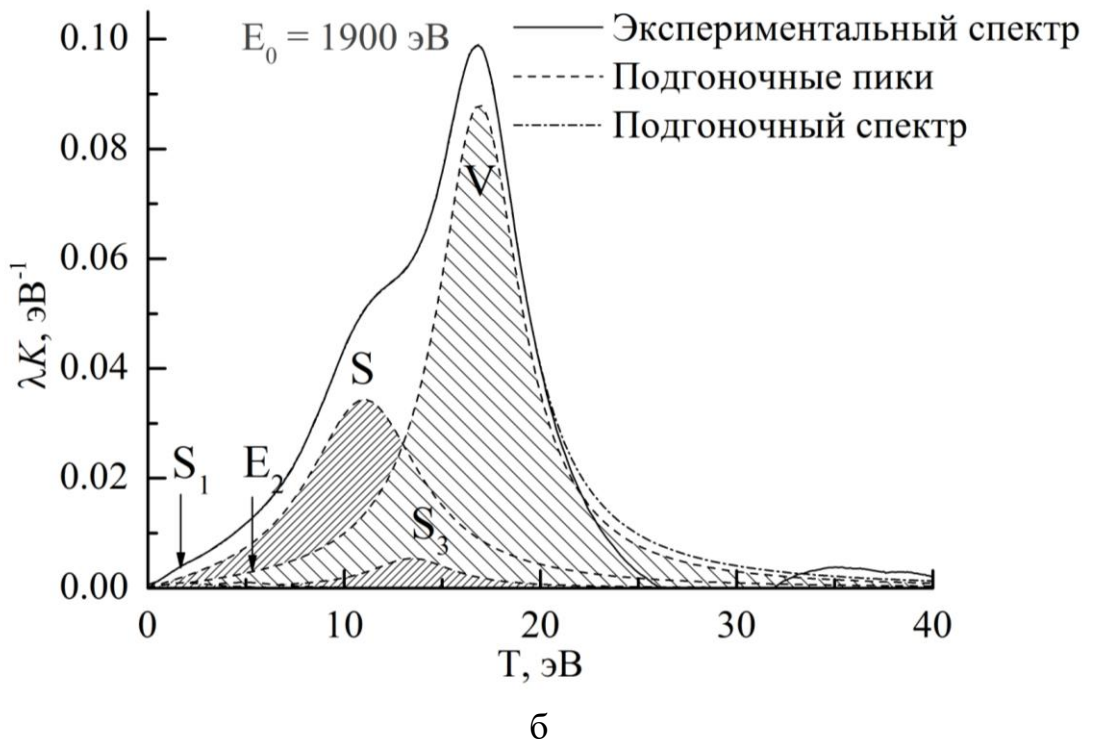
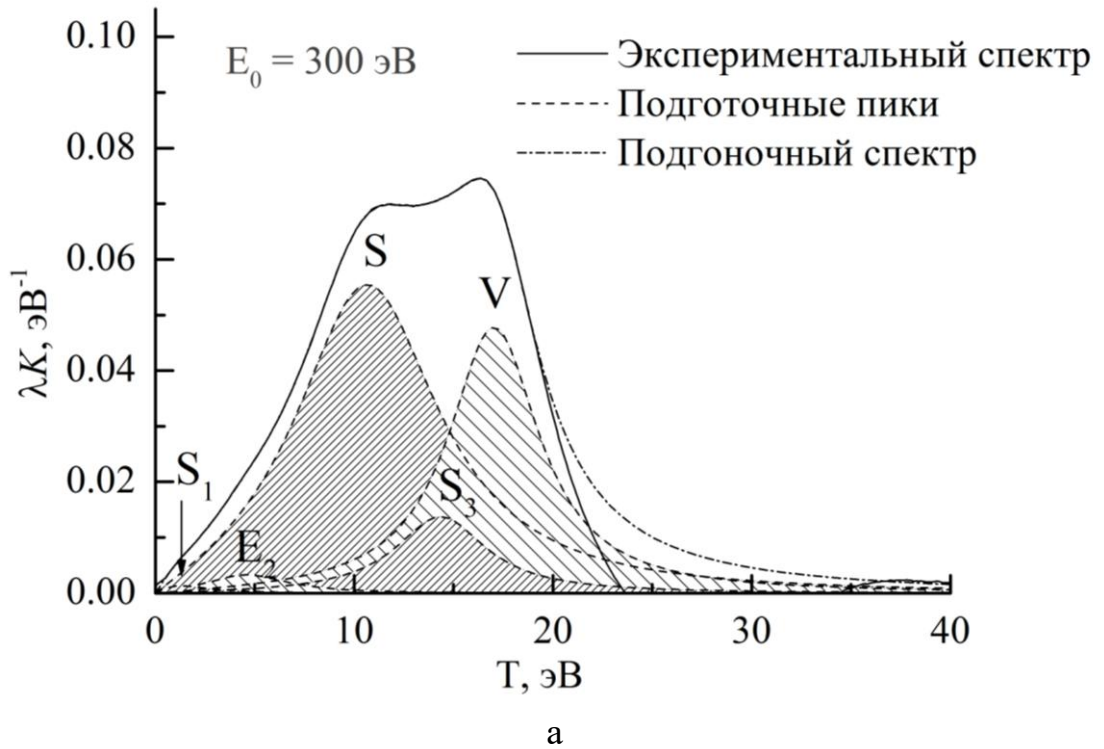


Рисунок 7.5. Спектры сечения неупругого рассеяния электронов для Si(111) при энергиях первичных электронов 300 (а) и 1900 (б) эВ, аппроксимированные универсальными функциями Тоугаарда

Подгоночные пики в спектрах сечения неупругого рассеяния электронов близки по интенсивности, положению и ширине для спектров разных образцов Si (включая образцы с разной кристаллографической ориентацией и образец с эпитаксиальным верхним слоем Si).

На рисунке 7.6 приведена зависимость площадей подгоночных пиков, определяющей интенсивность возбуждений, от энергии первичных электронов. Монотонно убывающие зависимости площадей пиков S_3 , S подтверждают их поверхностную природу, противоположная зависимость площади пика V – объемную. Для пиков S_1 и E_2 в силу их малой интенсивности ошибка при определении площади сравнима с величиной площади, поэтому однозначно определить природу этих пиков не удастся.

Усредненные по всем энергиям первичных электронов энергии потерь подгоночных пиков и среднеквадратичные отклонения приведены в таблице 7.1.

Таблица 7.1. Энергии подгоночных пиков

Пик	Энергия подгоночного пика, эВ	Энергия пика по данным [101], эВ
S1	1.7 ± 0.4	1.5-2.5
E2	4.9 ± 0.3	4.5-5.5
S	11.0 ± 0.2	10.5-12
S3	14.2 ± 0.4	14.5-15
V	16.9 ± 0.1	16.5-17.5

Энергии потерь подгоночных пиков близки к энергиям пиков, наблюдаемым в СХПЭЭ [101].

Среднеквадратичное отклонение параметров подгоночных пиков, полученных для разных образцов при одинаковых энергиях первичных электронов, для поверхностного и объемного плазмонов не превышает 12 %.

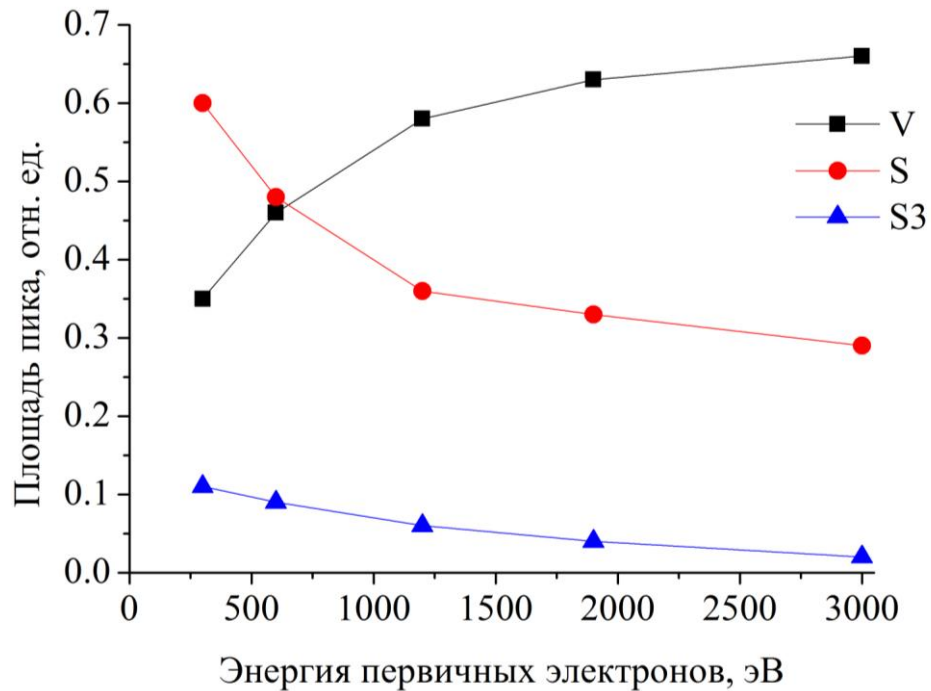


Рисунок 7.6. Зависимости площадей подгоночных пиков от энергии первичных электронов для пиков S, S₃, V

В количественном анализе спектров потерь энергии отраженных электронов важной задачей является разделение вкладов объемных и поверхностных возбуждений. Вклад потерь поверхностной природы принято количественно оценивать поверхностным параметром P_{se} , величина которого определяется вероятностью генерации электроном поверхностных возбуждений при единичном акте взаимодействия с поверхностью.

К настоящему времени опубликованы многочисленные теоретические и экспериментальные исследования явления поверхностного возбуждения с различными уровнями сложности оценки и количественного анализа поверхностных эффектов через определение параметра поверхностного возбуждения [69-71,167-174]. В большинстве работ описание поверхностных возбуждений основывается на теории диэлектрического отклика (раздел 1.3 главы 1).

В наиболее общем случае наклонного падения и выхода электронов, пересекающих поверхность твердого тела, теоретическая зависимость

поверхностного параметра от углов падения, выхода и энергии электронов E описывается теоретической формулой [167, 168]:

$$P_{se} = \frac{1}{0.171a\sqrt{E} \cos \alpha_i + 1} + \frac{1}{0.171a\sqrt{E} \cos \alpha_d + 1}, \quad (7.5)$$

где α_i , α_d – соответственно углы падения и детектирования электронов, a – подгоночный параметр.

В работе Гергели с соавторами [175] был предложен метод экспериментального определения поверхностного параметра, как площади под частью спектра сечения неупругого рассеяния, соответствующей поверхностным возбуждениям. Метод строился на пренебрежении при высоких энергиях первичных электронов (5 кэВ) поверхностным вкладом в $K\lambda$ -спектр. Спектры, полученные при меньших энергиях, нормировались в точке, имеющей максимальную интенсивность спектра, полученного при максимальной энергии. Далее путем вычитания из нормированных спектров объемного вклада (спектр при максимальной энергии) и обратной нормировки выделялась поверхностная составляющая спектра сечения неупругого рассеяния.

Эта методика была позднее модифицирована [176, 177] и позволила учесть поверхностный вклад при максимальной энергии первичных электронов. Усовершенствованная методика Гергели предполагает аппроксимацию спектра, полученного при максимальной энергии первичных электронов, в области объемного пика трехпараметрической функцией Тоугаарда при условии совпадения подгоночной функции и экспериментального спектра в точке с максимальной интенсивностью. Модифицированная методика так же включает в себя шаг с прямой и обратной нормировкой, после которого из экспериментальных спектров вычитается пик Тоугаарда, и производится интегрирование выделенной таким образом поверхностной составляющей.

Предложенный нами метод разложения $K\lambda$ -спектров на пики потерь позволяет оценить вклад поверхностных возбуждений более детально – вплоть до расчета поверхностного параметра отдельных возбуждений [A16, A18].

На рисунке 7.7 представлены зависимости поверхностного параметра, рассчитанного по методике Гергели [176, 177] и поверхностного параметра как суммы площадей поверхностного пика и пика S_3 . Видно, что поверхностный параметр, вычисленный из разложения, превышает параметр, рассчитанный по методике Гергели. Данный результат объяснен следующим образом: во-первых, объемный пик имеет меньшую интенсивность, поскольку в отличие от методики Гергели при данном подходе на нее влияют поверхностные пики; во-вторых, интегрирование поверхностных пиков потерь производится по всему диапазону потерь энергии, в методике Гергели диапазон интегрирования уменьшен до энергии объемного плазмона.

Полученная экспериментально зависимость поверхностного параметра от энергии первичных электронов хорошо описывается теоретической

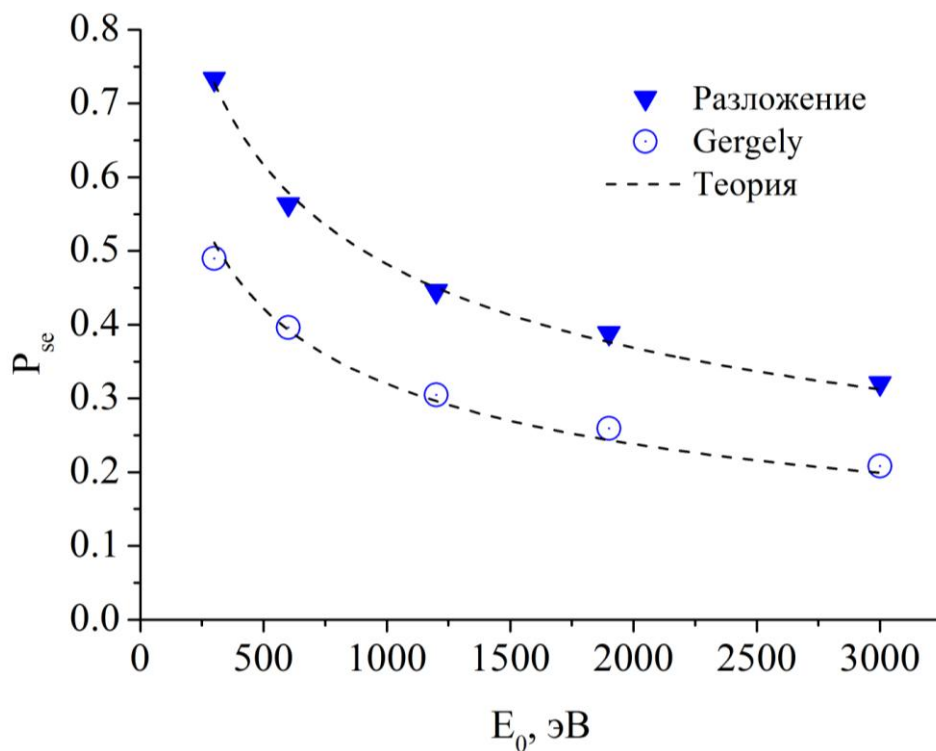


Рисунок 7.7. Зависимость поверхностного параметра, рассчитанного по методике Гергели [176,177] и из разложения спектров сечения неупругого рассеяния электронов на составляющие

формулой (7.5) с углами $\alpha_i = 59^\circ$, $\alpha_d = 0^\circ$, соответствующими эксперименту (рисунок 5.26 главы 5). Подгоночный параметр a составил 0.86, что близко к параметрам, полученным в [168,176].

7.3. Разложение спектров сечения неупругого рассеяния электронов Fe и Mn на универсальные функции Тоугаарда

Образцы для исследования методами электронной спектроскопии переходных металлов железа и марганца получены в условиях высокого вакуума на установки вакуумного напыления УВН-2М-1 Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

Для исследования спектров Fe были приготовлены 3 образца: массивный образец Fe, пленка Fe толщиной 50 нм на подложке Si, пленка Fe толщиной 50 нм на стеклянной подложке.

Измерения фотоэлектронных спектров и интегральных спектров потерь энергии отраженных электронов проводили на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре SPECS при углах падения и детектирования электронов относительно нормали к поверхности образца соответственно $\alpha_i = 59^\circ$, $\alpha_d = 0^\circ$.

Для удаления поверхностных загрязнений, защитных и оксидных слоев использовали травление ионами аргона Ar^+ (ускоряющее напряжение 2.5 кВ, ионный ток 15 мкА) с помощью растровой ионной пушки непосредственно в камере спектрометра перед записью электронных спектров. Полнота удаления кислорода и загрязнений контролировалась по рентгеновским фотоэлектронным спектрам: степень загрязнения кислородом и углеродом после ионного травления Ar^+ составляла приблизительно 5%.

Спектры потерь энергии отраженных электронов записывались в интервале 150 эВ ниже упругого пика с шагом 0.1 эВ. Энергии первичных электронов составляли 300, 600, 1200, 1900, 3000 эВ. Из экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов с помощью программного пакета QUASESTM XS

REELS по стандартной процедуре, получены спектры сечения неупругого рассеяния электронов. В работе [A20] представлен детальный сравнительный анализ спектров характеристических потерь энергии и спектров сечения неупругого рассеяния электронов для Fe.

Спектры ХПЭЭ и рассчитанные из них $K\lambda$ -спектры для трех образцов Fe, полученных различными способами и на разных подложках отличались незначительно, поэтому анализ проводился по спектрам, усредненным по трем образцам.

На интегральных спектрах характеристических потерь энергии электронов (рисунок 7.8) наблюдаются хорошо разрешенные пики при энергиях потерь приблизительно 22.8 эВ и 56.7 эВ, а также слабые пики в области низких потерь, энергию которых определить затруднительно. Основной пик с энергией 22.8 эВ по всей видимости вызван возбуждением объемного плазмона в Fe (в соответствие с общепринятыми обозначениями $\hbar\omega_p$) и близок к литературным данным [101,118,178], а пик со средней энергией 56.7 эВ соответствует межзонному переходу M_{23} [44,101,118,179].

Из рисунка 7.8 видно, что при увеличении энергии первичных электронов возрастает вклад объемного плазмона относительно слабо разрешенных пиков в низкоэнергетической области, содержащей поверхностный плазмон. Спектры ХПЭЭ позволяют оценить относительные вклады объемных и поверхностных возбуждений при изменении энергии первичных электронов и угла эмиссии только качественно, поскольку интенсивность потерь в спектрах ХПЭЭ измеряется в относительных единицах.

На рисунке 7.9 приведено сравнение интегрального и дифференциального спектров потерь энергии отраженных электронов в Fe для энергии первичных электронов 1200 эВ. Аналогичные результаты получены и для других энергий первичных электронов. Дифференцирование СХПЭЭ позволяет уменьшить бесструктурный фон неупругих электронов и определить энергии пиков с малой интенсивностью (пики 2 и 3 на рисунке 7.9).

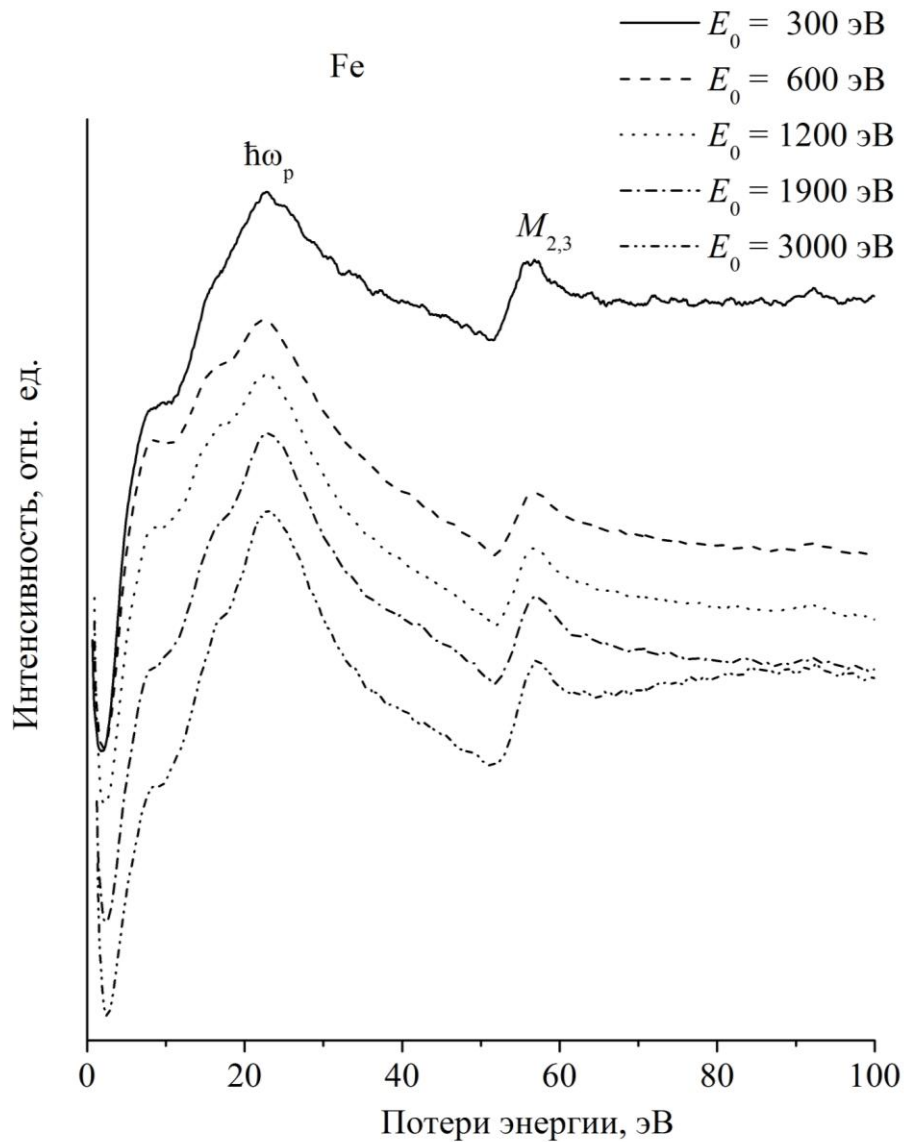


Рисунок 7.8. Нормированные на упругий пик спектры ХПЭЭ железа

Полный анализ энергий пиков потерь, определенных из интегральных и дифференциальных СХПЭЭ представлен в таблице 7.2.

Вычисленные из экспериментальных СХПЭЭ спектры сечения неупругого рассеяния электронов Fe близки к спектрам, приведенным в [38,79]. На К λ -спектрах Fe (рисунок 7.10) в отличие от спектров ХПЭЭ лучше разрешены пики с энергиями 7.6, 15.3 эВ.

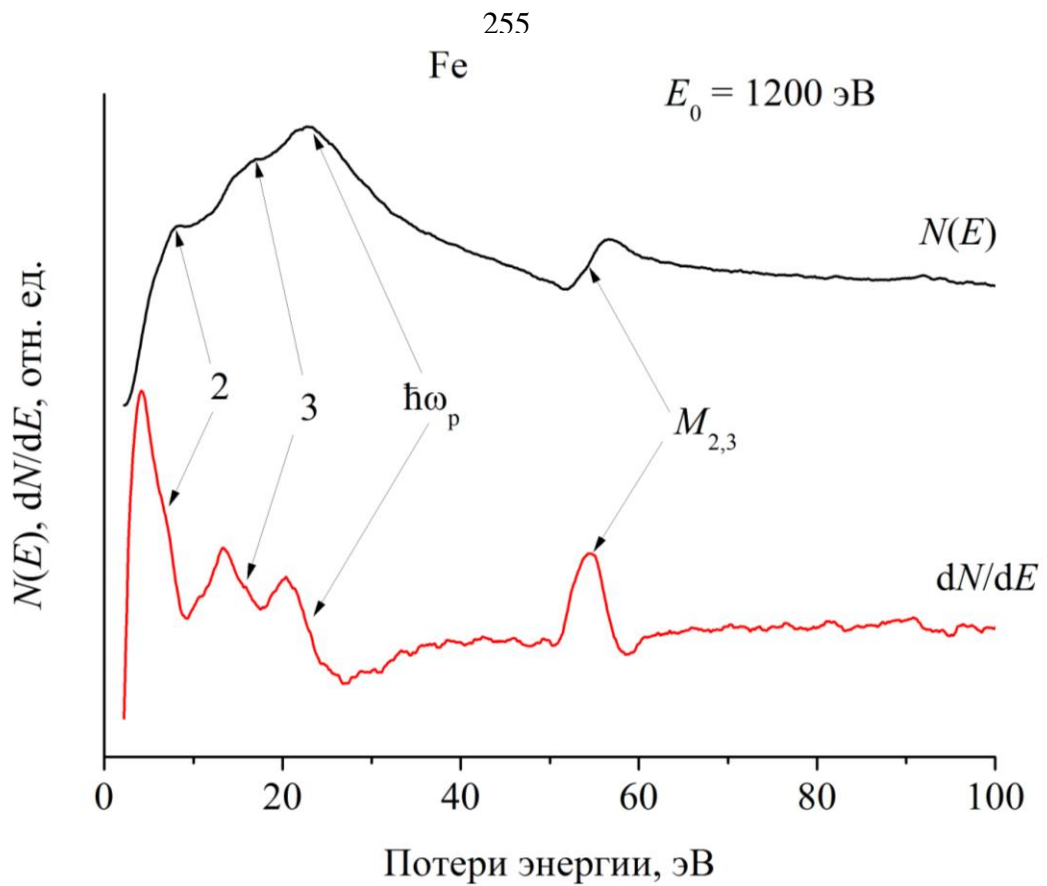


Рисунок 7.9. Интегральные и дифференциальные спектры потерь энергии отраженных электронов Fe при энергии первичных электронов 1200 эВ.

Изменения спектров сечения неупругого рассеяния электронов с увеличением энергии первичных электронов вызвано перераспределением интенсивности между потерями энергии на поверхностные и объемные возбуждения. При увеличении энергии первичных электронов увеличивается вклад потерь на возбуждение объемного плазмона и межзонных переходов в объеме твердого тела (объемноподобные возбуждения) и уменьшается вклад поверхностного плазмона и межзонных переходов в поверхностные состояния (поверхностноподобные возбуждения).

Из сравнения спектров ХПЭЭ и спектров сечения неупругого рассеяния электронов видно, что форма $K\lambda$ -спектров более подвержена изменению с возрастанием энергии первичных электронов, чем спектры характеристических потерь энергии отраженных электронов.

Энергии пиков Fe, определенные из спектров ХПЭЭ

Пик	Интегральные СХПЭЭ		Дифференциальные СХПЭЭ			
	$\hbar\omega_p$	M_{23}	1	2	$\hbar\omega_p$	M_{23}
E_0 , эВ	Энергии пиков, эВ					
300	22.75	56.11	5.93	15.36	22.81	55.46
600	22.46	56.78	6.47	15.44	22.77	55.98
1200	22.74	56.52	7.01	15.42	22.79	55.87
1900	22.93	56.91	6.80	15.70	22.90	55.74
3000	22.93	57.05	6.88	16.24	22.89	56.03
Среднее	22.76	56.68	6.62	15.63	22.83	56.21
Отклонение	0.19	0.37	0.43	0.36	0.38	0.23

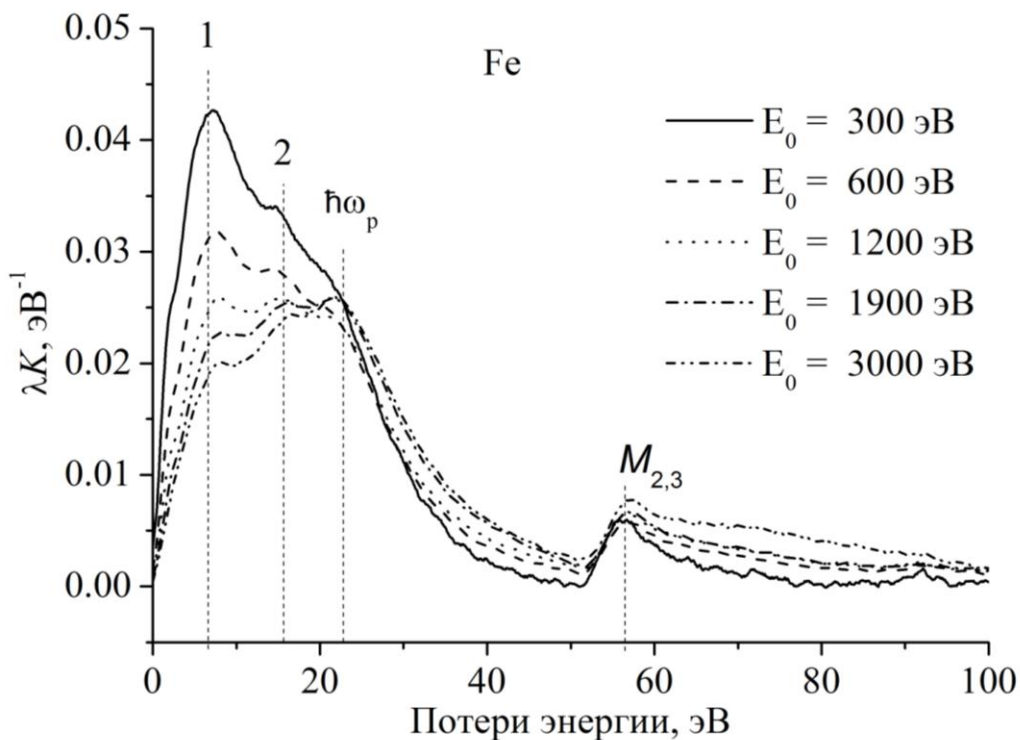


Рисунок 7.10. КЛ - спектры Fe для разных энергий первичных электронов

На рисунке 7.10 вертикальными штриховыми линиями отмечены средние значения энергий всех пиков идентифицированных в СХПЭЭ в соответствующих обозначениях. Обращает на себя внимание, что максимумы энергетических потерь спектров характеристических потерь энергии электронов точно не совпадают с особенностями на $K\lambda$ – спектрах. Это также может быть объяснено разными относительными вкладами поверхностных и объемных возбуждений в соответствующие спектры вследствие вычитания фона неупругих электронов и кратных потерь в спектрах сечения неупругого рассеяния электронов.

В отличие от ранее рассмотренных спектров потерь энергии отраженных электронов кремния, в образцах Fe этот эффект выражен в большей степени, так как структура спектров потерь железа, особенно при достаточно низких значениях энергии первичных электронов значительно богаче пиками поверхностных возбуждений достаточно большой интенсивности, чем спектры Si.

Для более точного определения энергии пиков потерь произведено численное дифференцирование $K\lambda$ -спектров для всех энергий первичных электронов. На рисунке 7.11 представлены результаты численного дифференцирования спектров сечения неупругого рассеяния электронов для некоторых значений энергий первичных электронов.

Дифференцирование спектров сечения неупругого рассеяния, как и спектров ХПЭЭ, позволило определить энергии неразрешенных пиков с малой интенсивностью.

Энергии потерь пиков $\hbar\omega_p$, M_{23} и пика 3 близки к энергиям пиков, определенным из СХПЭЭ и $K\lambda$ -спектрам [175]. Пик 1 соответствует одноэлектронному переходу с потолка $3d$ -зоны Fe в незаполненные состояния на 1.5 eV выше E_F [101,118], а пик 2 – межзонному переходу [180], который наблюдается и в дифференциальных СХПЭЭ.

Энергии пиков в спектрах сечения неупругого рассеяния электронов Fe определенные по интегральным и дифференциальным спектрам приведены в таблице 7.3.

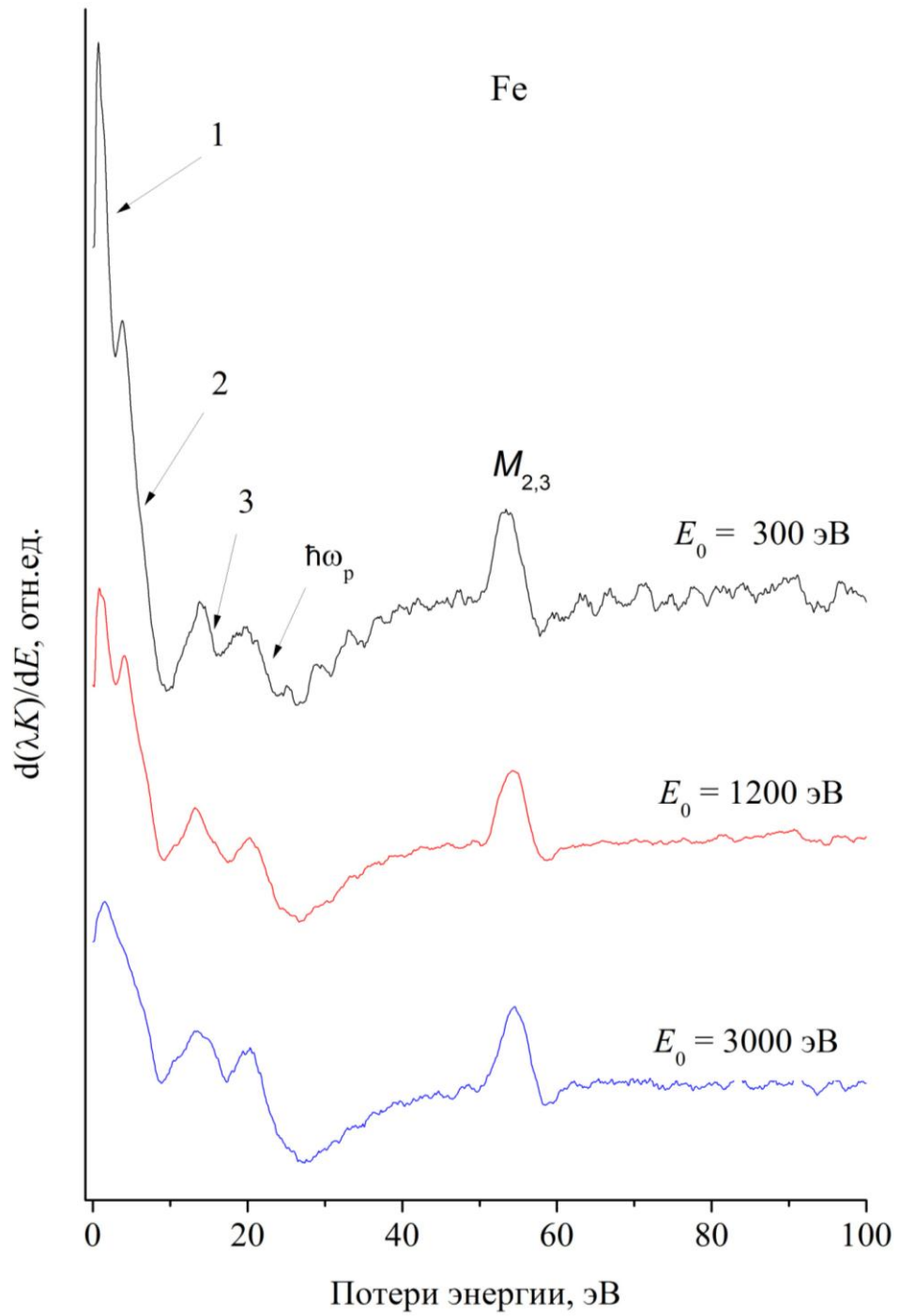


Рисунок 7.11. Дифференциальные спектры сечения неупругого рассеяния электронов для трех энергий первичных электронов

Энергии пиков потерь Fe, определенные из $K\lambda$ -спектров

Пик	Интегральные $K\lambda$ -спектры				Дифференциальные $K\lambda$ -спектры				
	2	3	$\hbar\omega_p$	M_{23}	1	2	3	$\hbar\omega_p$	M_{23}
E_0 , эВ	Энергия потерь, эВ								
300	7.06	14.68		55.73	1.67	5.92	14.90	21.89	55.03
600	7.47	14.49		56.15	1.85	5.82	15.21	22.19	55.55
1200	7.78	15.18	21.21	56.08	1.79	6.12	15.22	22.58	55.52
1900	7.71	15.93	21.67	56.30	2.11	6.29	15.71	22.74	55.84
3000	8.08	16.23	21.67	56.68	2.68	6.08	15.80	22.75	55.74
Среднее	7.62	15.30	21.51	56.19	2.02	6.05	15.37	22.43	55.54
Отклонение	0.38	0.76	0.27	0.35	0.40	0.18	0.38	0.38	0.31

Энергия объемного плазмона практически не зависит от энергии первичных электронов в спектрах ХПЭЭ и монотонно возрастает с увеличением энергии первичных электронов в спектрах сечения неупругого рассеяния электронов (рисунок 7.12). Среднее значение энергии объемного плазмона, определенное по дифференциальным спектрам ХПЭЭ, практически не зависит от энергии первичных электронов и составляет 22.8 ± 0.1 эВ. Зависимость энергии объемного плазмона, определенной по дифференциальным спектрам сечения неупругого рассеяния электронов, от энергии первичных электронов хорошо аппроксимируется экспоненциальной функцией и асимптотически стремится к энергии 22.8 эВ – значению, совпадающему со средним, определенным из СХПЭЭ.

Данный результат свидетельствует о более высокой чувствительности спектров сечения неупругого рассеяния электронов к изменению энергии первичных электронов, чем СХПЭЭ. Поскольку, $K\lambda$ -спектр представляет собой суперпозицию различных процессов неупругого рассеяния электронов, изменение энергии объемного плазмона в $K\lambda$ -спектрах может быть связано с

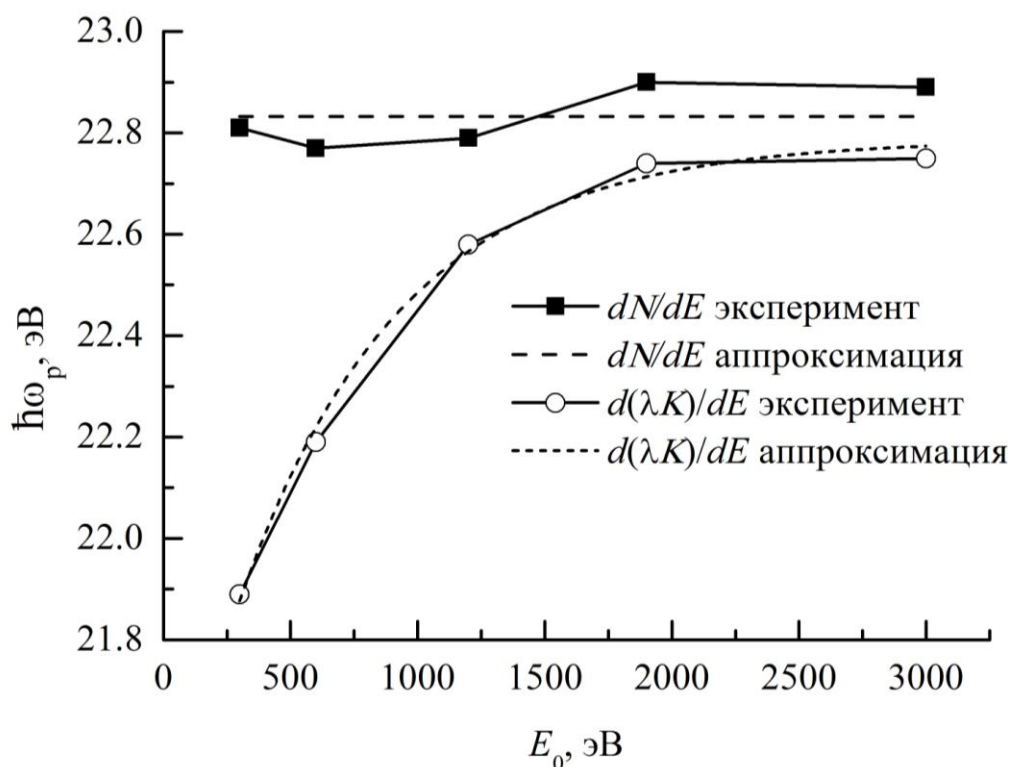


Рисунок 7.12. Зависимость энергии объемного плазмона, определенной по спектрам ХПЭЭ и спектрам сечения неупругого рассеяния электронов, от энергии первичных электронов

перераспределением интенсивностей между пиками потерь энергии на поверхностные и объемные возбуждения.

Для подтверждения влияния соотношения между интенсивностями пиков, составляющих спектр, проведено моделирование $K\lambda$ -спектра как суммы двух неразрешенных по энергии пиков. Форма пиков описывалась функциями Тоугаарда (формула (1.44) главы 1). Были выбраны пики с одинаковой шириной и энергиями потерь близкими к энергиям поверхностного и объемного плазмона в Fe – 14.9 и 22.8 eV.

На рисунке 7.13 показаны результирующий и составляющие спектры при соотношении площадей составляющих пиков 24 и 76 %. Пики практически неразрешены по энергии, а положение максимума спектра отличается от положения доминирующего пика.

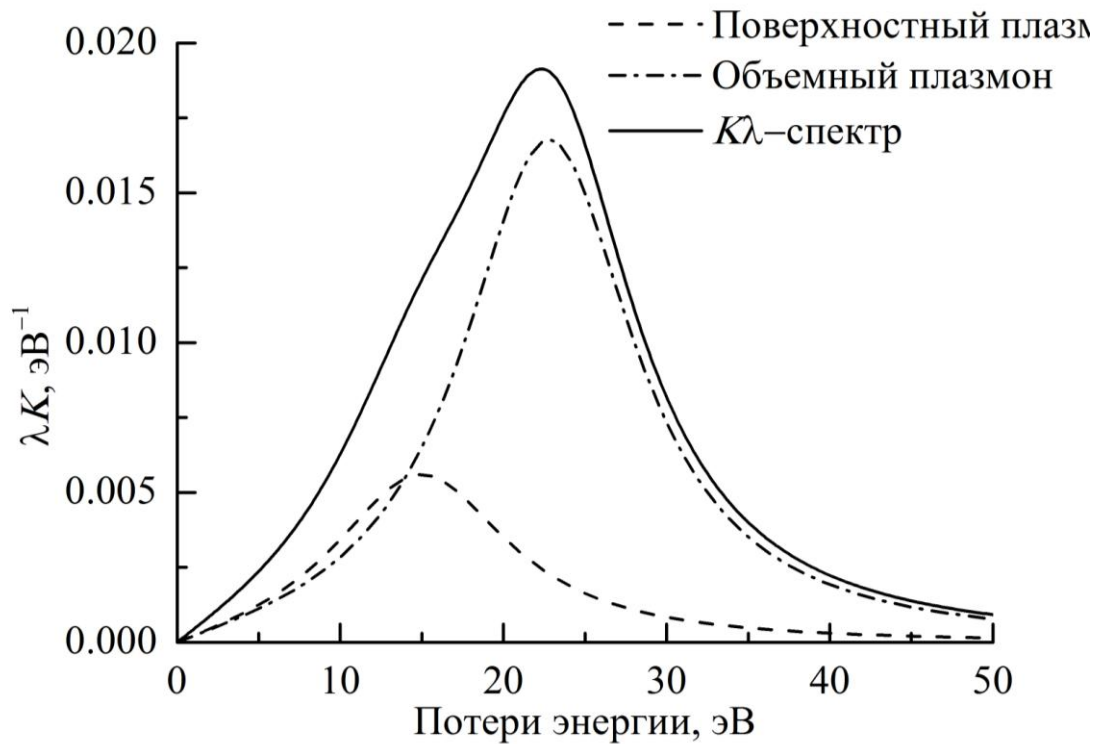


Рисунок 7.13. Модельный $K\lambda$ -спектр, состоящий из двух пиков при относительной доли площади высокоэнергетического пика 76 %

При увеличении интенсивности высокоэнергетического пика максимум результирующего спектра сдвигается в сторону доминирующего пика (рисунок 7.14). Эта зависимость стремится к энергии высокоэнергетического пика.

Таким образом, энергию потерь пика, соответствующего возбуждению объемного плазмона, можно определить с более высокой достоверностью, изучая зависимость положения результирующего максимума спектра от энергии первичных электронов, чем энергии остальных пиков, поскольку в этом случае можно исключить влияние интенсивностей различных вкладов на итоговое положение максимума спектра.

Проведено разложение спектров сечения неупругого рассеяния электронов Fe на элементарные пики Тоугаарда для всех энергий первичных электронов. Количество подгоночных пиков выбиралось из условия минимального

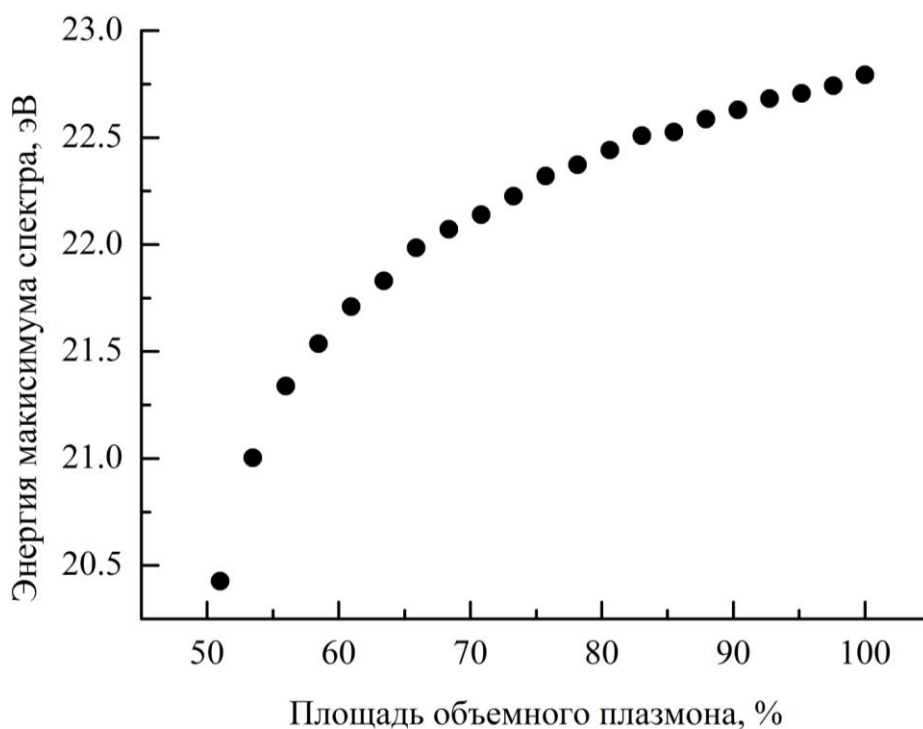


Рисунок 7.14. зависимость энергии максимума модельного спектра от относительной доли площади высокоэнергетического пика

среднеквадратичного отклонения подгоночного спектра и экспериментального. Для хорошей аппроксимации достаточно 6 пиков, включая пик M_{23} .

На рисунках 7.15 и 7.16 представлены результаты аппроксимации спектров сечения неупругого рассеяния Fe при энергиях первичных электронов 300 и 3000 эВ соответственно.

Параметры функций Тоугаарда B , C , D варьировались до достижения наилучшего совпадения подгоночного спектра с экспериментальным. При аппроксимации энергия пика объемного плазмона (пик d) фиксировалась как средняя, определенная по СХПЭЭ для объемного плазмона – 22.8 эВ.

С увеличением энергии первичных электронов возрастает интенсивность пика d и уменьшаются интенсивности пиков a , b , c (рисунки 7.15 и 7.16). Изменение интенсивности отдельных пиков вызывает изменение формы всего спектра.

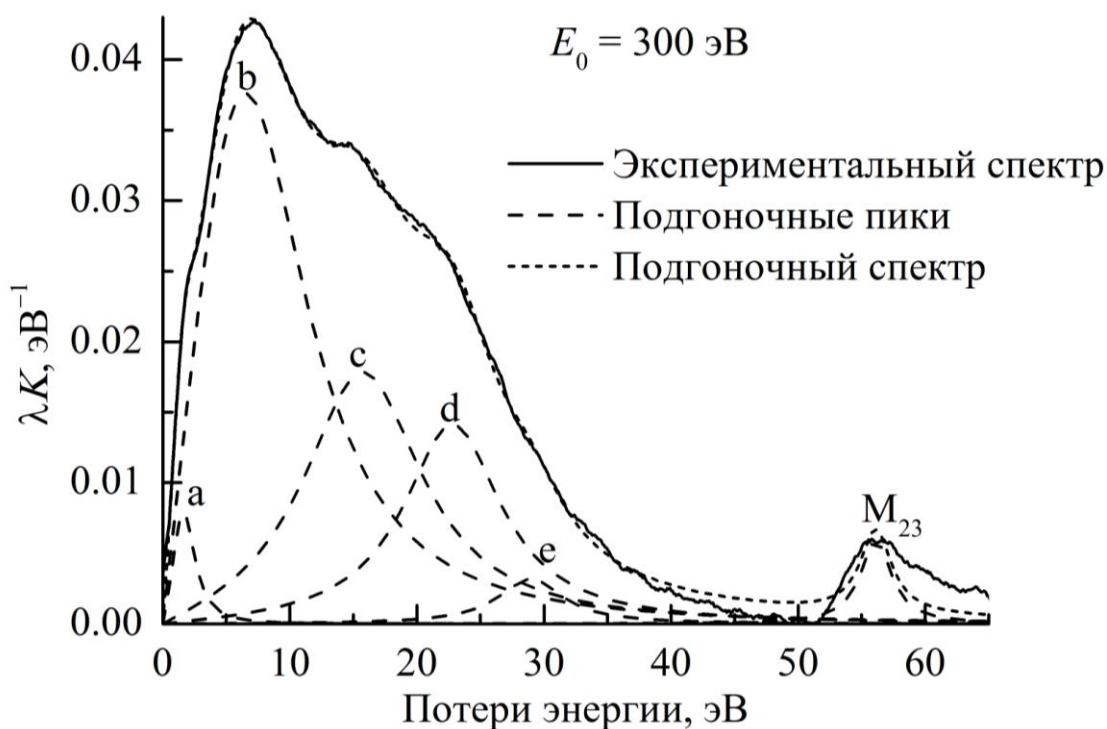


Рисунок 7.15. Аппроксимация спектра сечения неупругого рассеяния электронов Fe при энергии первичных электронов 300 эВ

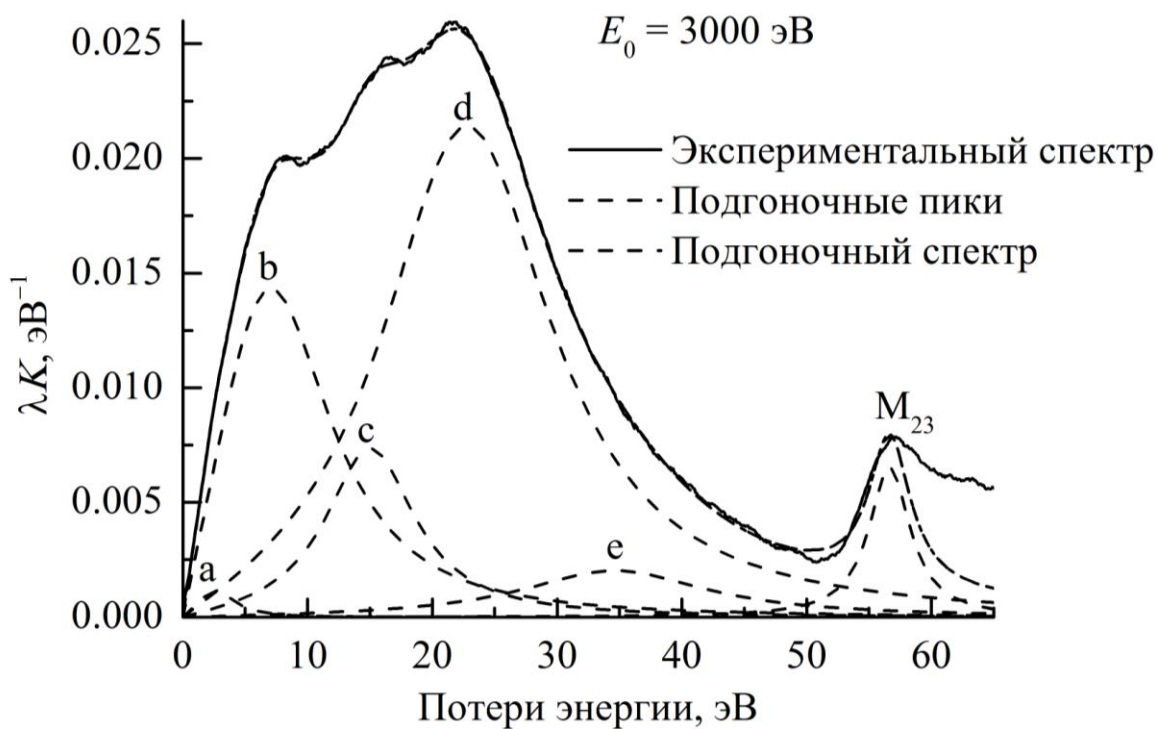


Рисунок 7.16. Аппроксимация спектра сечения неупругого рассеяния электронов Fe при энергии первичных электронов 3000 эВ

Метод разложения спектров сечения неупругого рассеяния электронов на пики потерь позволяет количественно оценить вклады отдельных процессов потерь в результирующий $K\lambda$ -спектр. На рисунке 7.17 приведена зависимость площадей подгоночных пиков, определяющих интенсивности соответствующих

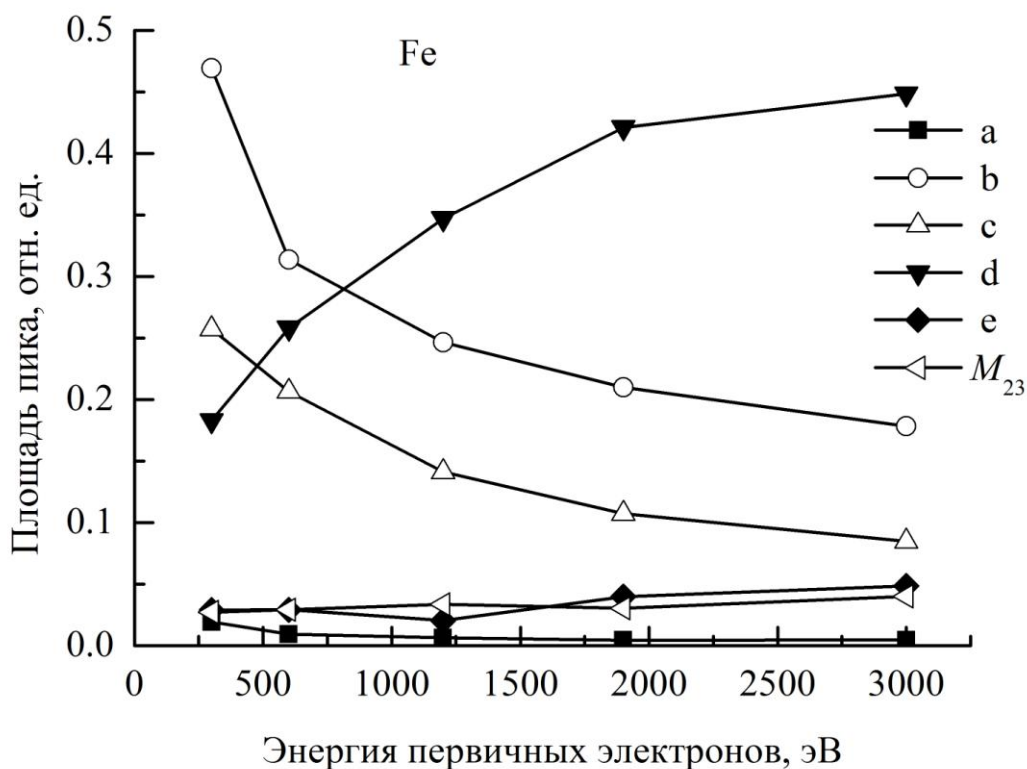


Рисунок 7.17. Зависимости площадей подгоночных пиков от энергии первичных электронов

возбуждений, от энергии первичных электронов. Монотонно убывающие зависимости площадей пиков b и c свидетельствуют об их поверхностной природе, противоположная зависимость площади пика d – о его объемной природе. Природу остальных пиков сложно однозначно определить в силу их малой интенсивности. Средние энергии потерь подгоночных пиков и среднеквадратичные отклонения приведены в таблице 7.4.

Энергии подгоночных пиков

Подгоночный пик	a	b	c	d	e	M_{23}
E_0 , эВ	Потери энергии, эВ					
300	1.60	6.55	15.73	22.80	28.98	56.07
600	1.75	6.70	15.15	22.80	31.17	56.36
1200	1.75	6.99	15.00	22.80	34.52	56.51
1900	1.89	6.99	15.00	22.80	35.25	56.51
3000	2.62	7.14	15.00	22.80	34.66	56.66
Среднее	1.92	6.87	15.18	22.80	32.92	56.42
Отклонение	0.40	0.24	0.32	0.00	2.72	0.22

Энергия пика c в процессе аппроксимации варьировалась свободно и в итоге принимала значение близкое к литературным данным для поверхностного плазмона в Fe [101,118], а отношение энергии потерь объемного плазмона к энергии потерь пика c близко к $\sqrt{2}$, что хорошо известно из классической теории плазмонов для свободного электронного газа [36]. Энергия пика b , полученная в результате аппроксимации, близка к энергии экспериментальных пиков в СХПЭЭ и $K\alpha$ -спектрах. Энергия пика a увеличивается от 1.6 до 2.6 эВ при изменении энергии первичных электронов от 300 до 3000 eV, так же, как энергия этого пика, определенная по дифференциальным $K\alpha$ -спектрам (таблица 6.3). Возможно, пик a представляет собой 2 неразрешенных пика: один поверхностноподобный, а другой объемноподобный, причем, энергия потерь поверхностноподобного пика меньше, чем объемноподобного. При увеличении энергии первичных электронов возрастает интенсивность объемноподобного пика, и положение результирующего пика A сдвигается в высокоэнергетическую область.

Образцы Mn, так же как и Fe, получены на установке вакуумного напыления УВН-2М-1. На стеклянную подложку термическим испарением наносился слой Mn толщиной приблизительно 50 нм, который сверху для

предотвращения окисления на воздухе покрывался слоем Ge толщиной приблизительно 2-3 нм. Второй образец также получен нанесением слоя марганца толщиной 50 нм на монокристаллическую кремниевую подложку, который покрывался слоем Pd толщиной приблизительно 3 нм.

После помещения образцов в измерительную камеру сверхвысоковакуумного спектрометра SPECS верхние защитные слои Ge или Pd удалялись ионным травлением и регистрировались электронные спектры: рентгеновские фотоэлектронные спектры и спектры потерь энергии отраженных электронов при энергиях первичных электронов от 300 до 3000 эВ. Из спектров потерь энергии отраженных электронов вычислены спектры сечения неупругого рассеяния электронов.

Спектры сечения неупругого рассеяния электронов для обоих образцов отличались незначительно только в низкоэнергетической области потерь энергии (рисунок 7.18), в которой преобладает вклад потерь на поверхностные

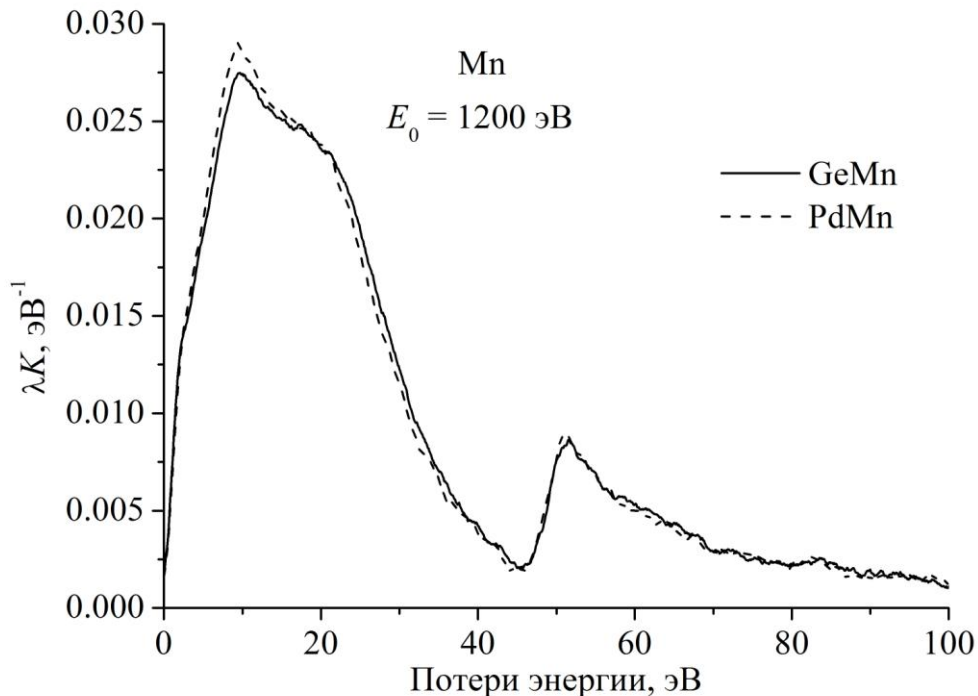


Рисунок 7.18. Спектры сечения неупругого рассеяния электронов для двух образцов Mn при энергии первичных электронов 1200 эВ

возбуждения. Это расхождение возрастает с уменьшением энергии первичных электронов, что может быть объяснено влиянием технологии получения образцов на физические свойства поверхности слоя марганца, которые в свою очередь влияют на интенсивность поверхностных возбуждений.

Структура спектров сечения неупругого рассеяния электронов марганца (рисунок 7.19), ее изменение с варьированием энергии первичных электронов подобны тем, которые наблюдаются в образцах железа (сравнить с рисунком 7.10).

Несмотря на то, что структуры $K\lambda$ -спектров Fe и Mn подобны, заметны различия в абсолютных значениях энергетических положений максимумов потерь энергии. Особенно это видно для изолированных спектров межзонных переходов $M_{2,3}$ в марганце и железе. Край межзонного перехода $M_{2,3}$ для Mn, определенный по максимуму производной $d(\lambda K)/dE$, составил 49.1 эВ для железа – 54.1 эВ. Эти значения согласуются с энергиями связи электронов для $M_{2,3}$ оболочек Mn (49 эВ) и Fe (56 эВ) [44].

На рисунке 7.20 приведены для сравнения спектры сечения неупругого рассеяния электронов для энергий первичных электронов 300 и 3000 эВ.

Учитывая подобие спектров сечения неупругого рассеяния электронов марганца и железа, разложение на элементарные функции Тоугаарда было выполнено для Mn с тем же количеством пиков разложения, что и в железе. На рисунках 7.21 и 7.22 приведены примеры разложений в Mn для двух разных энергий первичных электронов. Сохранены те же обозначения элементарных пиков разложения, что и для Fe.

Зависимости площадей подгоночных пиков от энергии первичных электронов представлены на рисунке 7.23. Так же, как и для спектров Fe основной вклад в поверхностные возбуждения вносят пики b и c. Пик d отчетливо проявляет объемную природу. Низкоэнергетический пик a скорее является поверхностноподобным, в то время как пик e по своей природе ближе к объемному возбуждению.

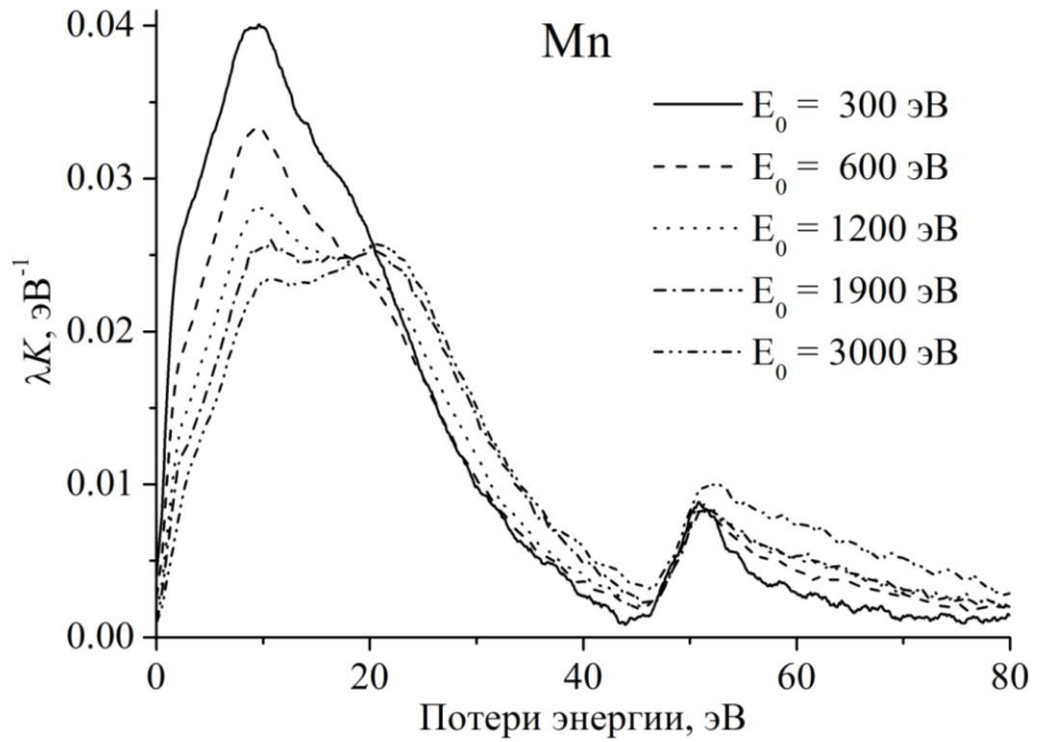


Рисунок 7.19. Усредненные по двум образцам спектры сечения неупругого рассеяния электронов Mn при разных энергиях первичных электронов

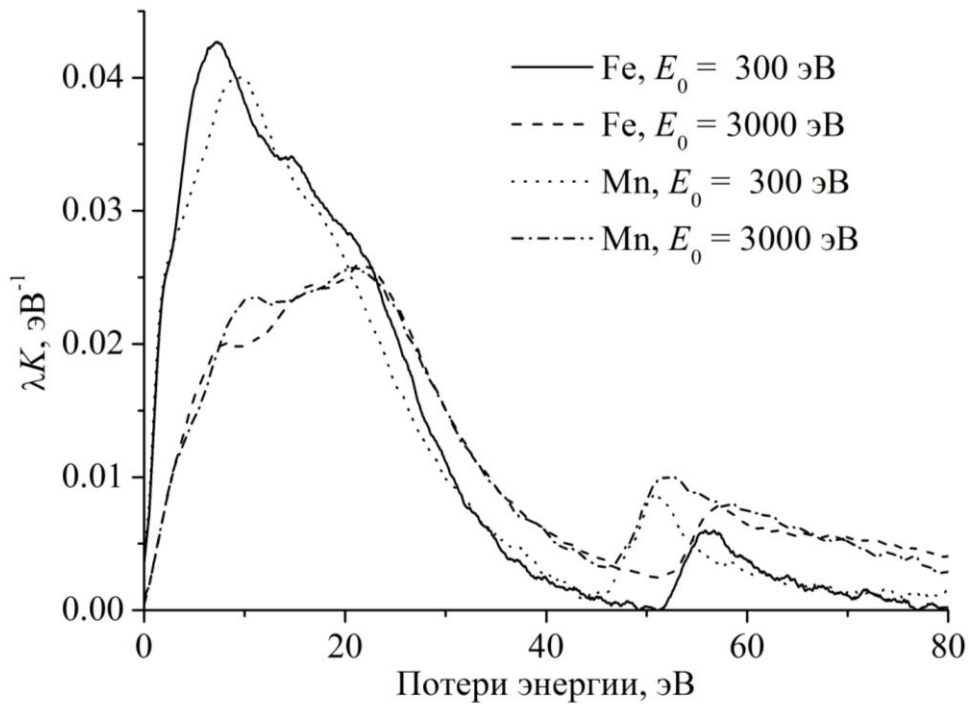


Рисунок 7.20. Спектры сечения неупругого рассеяния электронов Fe и Mn при двух энергиях первичных электронов

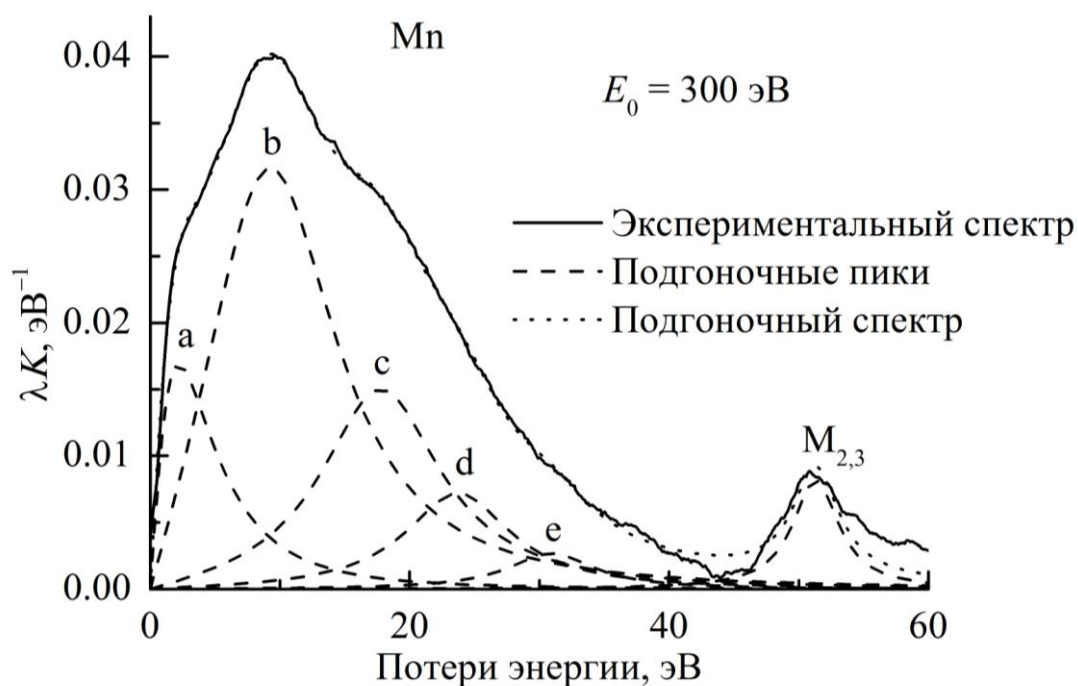


Рисунок 7.21. Разложение спектров сечения неупругого рассеяния электронов Mn на элементарные составляющие для энергии первичных электронов 300 эВ

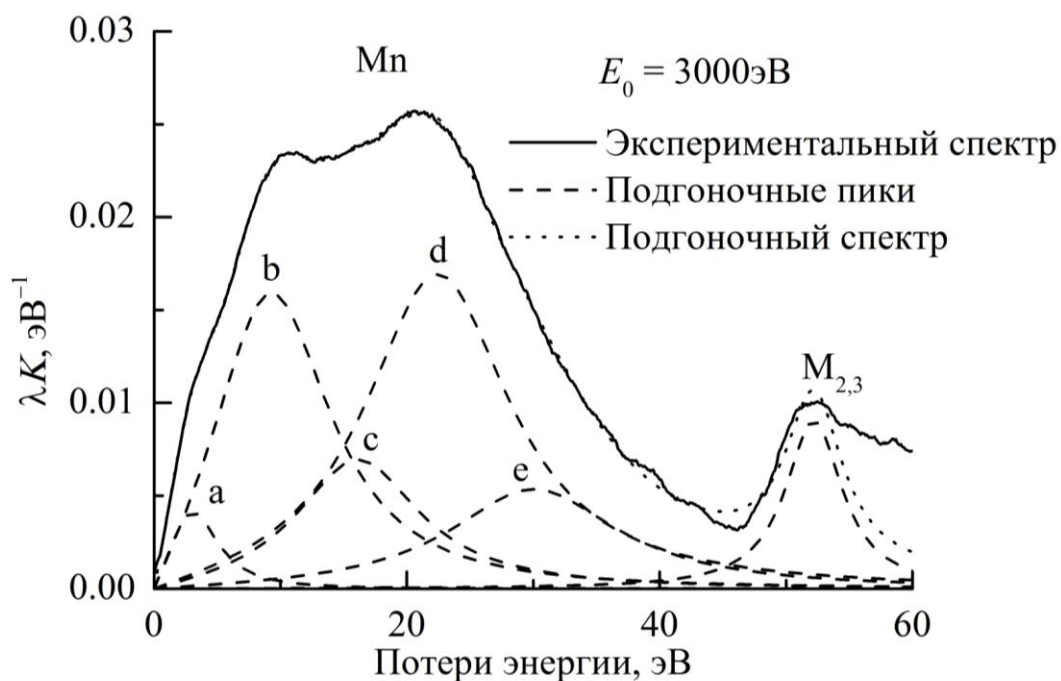


Рисунок 7.22. Разложение спектров сечения неупругого рассеяния электронов Mn на элементарные составляющие для энергии первичных электронов 3000 эВ

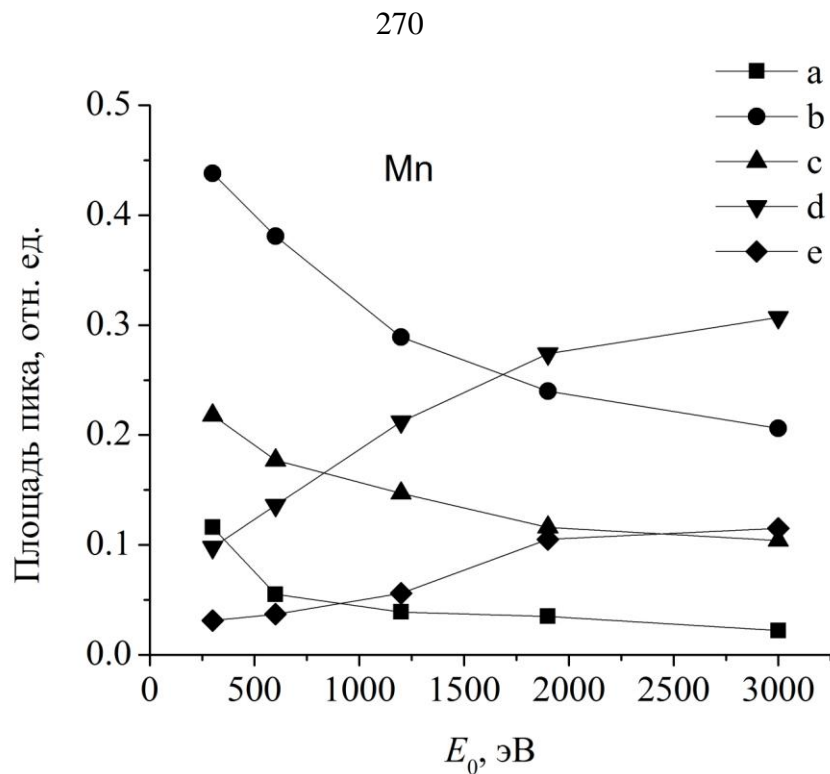


Рисунок 7.23. Зависимости площадей подгоночных пиков Mn от энергии первичных электронов

Энергии основных пиков, полученных в результате разложения КЛ-спектров на элементарные составляющие для Fe и Mn приведены в таблице 7.5.

Таблица 7.5

Средние по энергиям первичных электронов потери энергии подгоночных пиков Fe и Mn

Пик	Энергия потерь, эВ	
	Fe	Mn
a	1.9 ± 1.0	2.4 ± 0.9
b	6.9 ± 0.7	9.2 ± 0.4
c	15.1 ± 0.4	17 ± 1.8
d	22.5 ± 1.0	23 ± 1.6
e	31.4 ± 7.7	30.6 ± 1.5
M_{23}	56.4 ± 0.5	51.8 ± 0.9

В пределах погрешностей энергии потерь всех пиков для железа и марганца практически не отличаются, тем не менее, заметно увеличение энергии потерь соответствующих пиков Mn по сравнению с Fe. Для пика межзонного перехода, как отмечалось уже выше, энергии потерь значительно отличаются, что связано с разной энергией связи M_{23} -уровня электронов в этих металлах.

7.4. Аппроксимация спектров сечения неупругого рассеяния электронов силицидов железа универсальными функциями Тоугаарда

В современных технологиях микро- и оптоэлектроники широко используются силициды переходных металлов. Силициды металлов образуют разнообразные металлические, полупроводниковые и диэлектрические фазы, которые интегрируются в современные технологии. Силициды переходных металлов используются, например, в кремниевой технологии в качестве затворов МОП-структур [181]. С помощью силицидов при изготовлении больших и сверхбольших интегральных схем формируют проводящие слои и контакты. Химическая устойчивость соединений кремния с переходными металлами, высокая температура плавления, низкое электросопротивление, достаточно хорошая технологичность делают эти материалы незаменимыми в технологиях микро- и нанoeлектроники.

В объемном состоянии существует несколько стабильных фаз силицидов железа, среди которых наиболее изученными являются $FeSi_2$, $FeSi$ и Fe_3Si .

Дисилицид железа $FeSi_2$ существует в двух стабильных фазах. Полупроводниковая фаза, которая обычно обозначается как β - $FeSi_2$, имеет ширину запрещенной зоны $0.8 \div 0.9$ эВ, соответствующую минимуму поглощения оптического волокна и, поэтому, интенсивно исследуется в последнее время как потенциальный кандидат для материала оптоэлектронных устройств инфракрасного диапазона [147,182]. Фаза β - $FeSi_2$ принадлежит к пространственной группе $Cmca$ орторомбической кристаллической структуры с постоянными решетки $a = 0,9863$ нм, $b = 0,7791$ нм, $c = 0,7833$ нм.

Орторомбическая элементарная ячейка содержит 16 молекул FeSi_2 (48 атомов) [183,184].

При температуре приблизительно 950 °С $\beta\text{-FeSi}_2$ фаза претерпевает структурное превращение в высокотемпературную фазу $\alpha\text{-FeSi}_2$. Металлическая фаза дилицида железа $\alpha\text{-FeSi}_2$ имеет тетрагональную структуру с параметрами кристаллической решетки $a = b = 0,2692$ нм, $c = 0,5137$ нм.

Стабильная в объемном состоянии фаза моносилицида $\varepsilon\text{-FeSi}$ имеет простую кубическую решетку, в которой каждый атом железа окружен семью атомами кремния. Период кристаллической решетки $\varepsilon\text{-FeSi}$ $a = 0,4488$ нм [185]. Интерес к моносилициду железа обусловлен его необычными физическими свойствами. При низких температурах это полупроводник с шириной запрещенной зоны приблизительно 0.13 эВ [186,187]. С увеличением температуры наблюдается переход в металлическое состояние. При комнатной температуре $\varepsilon\text{-FeSi}$ является парамагнетиком.

В последние годы повышенное внимание уделяется магнитной стабильной фазе Fe_3Si , что связано, в первую очередь, с поиском новых магнитных материалов, совместимых с кремниевой технологией, для устройств спинтроники. Fe_3Si кристаллизуется в кубической решетке типа BiF_3 . Период кристаллической решетки $a = 0,4489$ нм [188]. На фазовой диаграмме системы Fe-Si [189,190] сплав $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ со структурой данного типа существует в области составов $0,15 < x < 0,25$. Магнитное упорядочение структуры Fe_3Si ферромагнитное, температура Кюри уменьшается приблизительно до 450 К с уменьшением концентрации железа для стехиометрического состава [191].

Потенциальным кандидатом для использования в качестве материала для устройств спинтроники является также метастабильная фаза магнитного силицида Fe_5Si_3 . Этот материал имеет гексагональную структуру, ферромагнитное упорядочение с температурой Кюри 108 °С [192]. Следует отметить, что высокотемпературная метастабильная фаза силицида железа Fe_5Si_3 в

низкоразмерном состоянии (эпитаксиальные слои, квантовые нити и точки) становятся стабильными фазами [193].

Наиболее распространенным методом исследования различных фаз силицидов железа является фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС). Анализ химического состояния элементов в ФЭС осуществляется из измерений химического сдвига в спектрах фотоэлектронов. (см. гл. 1). Например, авторы работы [137], анализируя спектры РФЭС пленок $\text{Fe}_{3-x}\text{Si}_{1+x}$ ($0 \leq x \leq 1$), выращенных на подложках Si(111) определили, что энергетические уровни Si 2p и Fe 2p_{3/2} имеют монотонно возрастающие химические сдвиги с уменьшением концентрации кремния в силициде. Однако, величина этого сдвига не превышает 0.4 эВ с изменением концентрации Si в пределах от 50% до 25%.

Небольшая величина химических сдвигов, наблюдаемая для силицидов железа, делает во многих случаях затруднительным идентификацию различных фаз силицидов стандартными методами электронной спектроскопии.

В данном разделе представлены результаты анализа возможности применения спектроскопии сечения неупругого рассеяния электронов для идентификации различных объемных фаз силицидов железа.

Массивные образцы силицидов железа были приготовлены сплавлением смесей порошков Fe и Si в высоковакуумной установке УВН-2М-1. Плавление смесей проводилось при температуре приблизительно 1800 °С. Весовые доли кремния для формирования стабильных фаз FeSi и FeSi₂ выбирались равными 34.5% и 50.5% соответственно. Магнитная фаза силицида железа получена сплавлением смеси порошков с весовыми концентрациями 16% Si и 84% Fe. По результатам рентгеноструктурного анализа магнитная фаза силицида железа соответствует метастабильной фазе Fe₅Si₃.

После охлаждения в высоком вакууме из слитков вырезались пластины толщиной приблизительно 1 мм, на которых после шлифовки проведены исследования методами электронной спектроскопии.

Экспериментальные спектры потерь энергии отраженных электронов в интегральном виде получены в интервале энергий 150 эВ ниже упругого пика с

шагом 0.1 эВ. Энергии первичных электронов составляли 300, 600, 1200, 1900 и 3000 эВ.

Спектры сечения неупругого рассеяния электронов получены для всех образцов силицидов железа из экспериментальных СХПЭЭ в программном пакете QUASESTM XS REELS. На рисунке 7.24 приведены $K\lambda$ -спектры исследованных образцов силицидов при энергии первичных электронов 1200 эВ. Здесь же для сравнения показаны спектры сечения неупругого рассеяния электронов для элементарных Fe и Si. Спектры силицидов представляют собой достаточно широкие одиночные кривые без явных особенностей, как, например, в Fe. Нет в них и заметного проявления поверхностного пика, как это имеет место в Si. Энергетическое положение максимумов потерь практически не зависит от состава силицида, а абсолютные значения максимумов возрастают с увеличением концентрации кремния. Для всех силицидов наблюдается пик, соответствующий

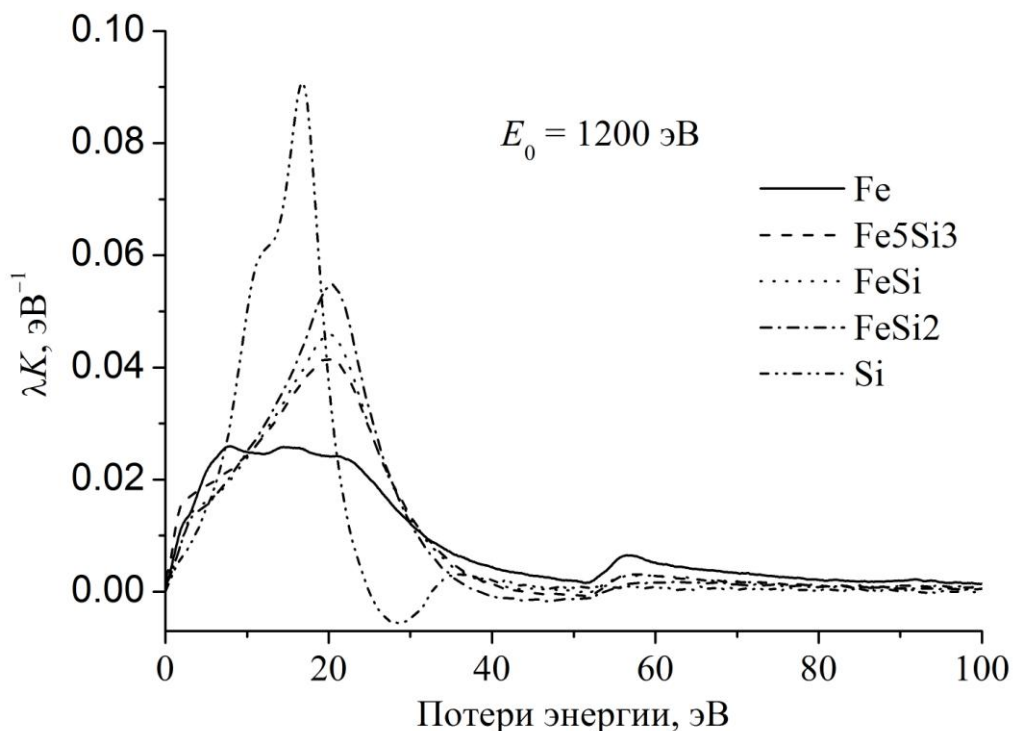


Рисунок 7.24. Спектры сечения неупругого рассеяния электронов силицидов железа, Si и Fe

краю межзонного перехода в железе, максимум которого возрастает с увеличением концентрации железа. В низкоэнергетической области потерь для всех силицидов имеется небольшая особенность в области 2-5 эВ.

Значения максимумов спектров сечения неупругого рассеяния электронов в силицидах железа незначительно изменяются в зависимости от энергии первичных электронов (рисунок 7.25). С другой стороны, заметно уменьшается ширина спектра с увеличением энергии первичных электронов. Для моносилицида железа ширина $K\lambda$ -спектра на половине высоты уменьшается с 21.2 эВ для энергии первичных электронов 300 эВ до 15.3 эВ для 3000 эВ. Такое поведение ширины спектра связано, вероятно, с неразрешенным по энергии пиком поверхностного плазмона в низкоэнергетической области спектров потерь. При увеличении энергии первичных электронов интенсивность объемного плазмона возрастает относительно поверхностного плазмона и, вследствие этого, интенсивность низкоэнергетической области уменьшается.

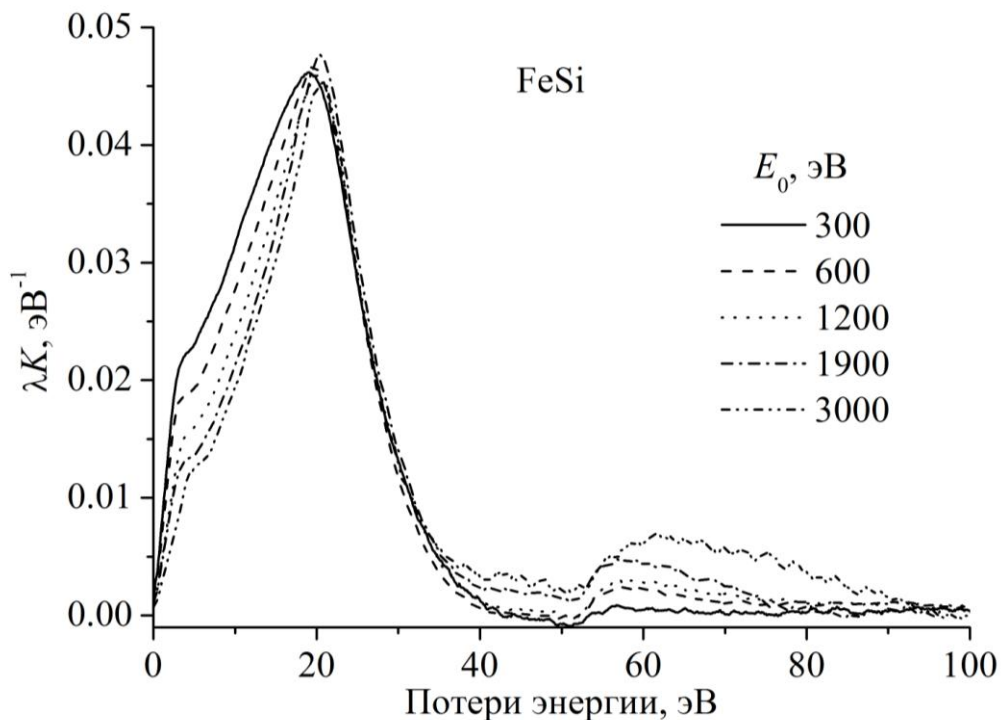


Рисунок 7.25. Спектры сечения неупругого рассеяния электронов моносилицида железа для разных энергий первичных электронов

Для более точного определения энергий пиков потерь и уменьшения влияния бесструктурного фона проведено численное дифференцирование экспериментальных спектров потерь и сечения неупругого рассеяния. Результаты для всех образцов силицидов сведены в таблице 7.6.

Таблица 7.6

Энергии пиков потерь в дифференциальных СХПЭЭ и Кλ-спектрах

E_0 , эВ	FeSi ₂	FeSi	Fe ₅ Si ₃
СХПЭЭ			
300	21.11	20.76	21.06
600	21.03	21.06	21.62
1200	20.98	20.96	21.49
1900	21.01	21.15	21.25
3000	21.00	21.26	21.82
Среднее	21.03±0.05	21.04±0.19	21.45±0.30
Кλ-спектры			
300	19.85	19.60	19.34
600	20.21	20.08	20.12
1200	20.36	20.31	20.24
1900	20.54	20.60	20.73
3000	20.58	20.86	20.69

Для спектров сечения неупругого рассеяния электронов средние значения потерь энергии основного максимума не вычислялись, так как видна явная зависимость потерь от энергии первичных электронов. В то же время энергия потерь, определенная из спектров потерь энергии отраженных электронов такой зависимости не показывает. Это явление подробно анализировалось ранее на примере спектров потерь Fe (рисунок 7.12) и связано с перераспределением интенсивностей неразрешенных пиков поверхностного и объемного плазмонов с изменением энергии первичных электронов и, как следствие, глубины анализа.

Для более детального анализа спектров сечения неупругого рассеяния электронов силицидов эти спектры раскладывались на элементарные пики в виде трехпараметрических функций Тоугаарда.

FeSi₂. Поскольку анализ *Kλ*-спектров FeSi₂ выявил вклады трех пиков объемного, поверхностного и слабого низкоэнергетического, для аппроксимации использовались три пика: 1, S и V (рисунок 7.26). Пик межзонного перехода в образце дисилицида железа был сравнительно невелик, поэтому его в разложении не учитывали. Параметры пиков Тоугаарда подбирались для достижения минимального среднеквадратичного отклонения между подгоночным и экспериментальным спектрами. Средние энергии подгоночных пиков, определенные по результатам разложений для разных энергий первичных электронов, составили 5.5 ± 0.4 , 14.4 ± 0.03 и 21.0 ± 0.03 эВ. Отношение энергий потерь объемного и поверхностного плазмонов составило 1.47, что близко к значению $\sqrt{2}$ для свободного электронного газа. Низкоэнергетический пик 1

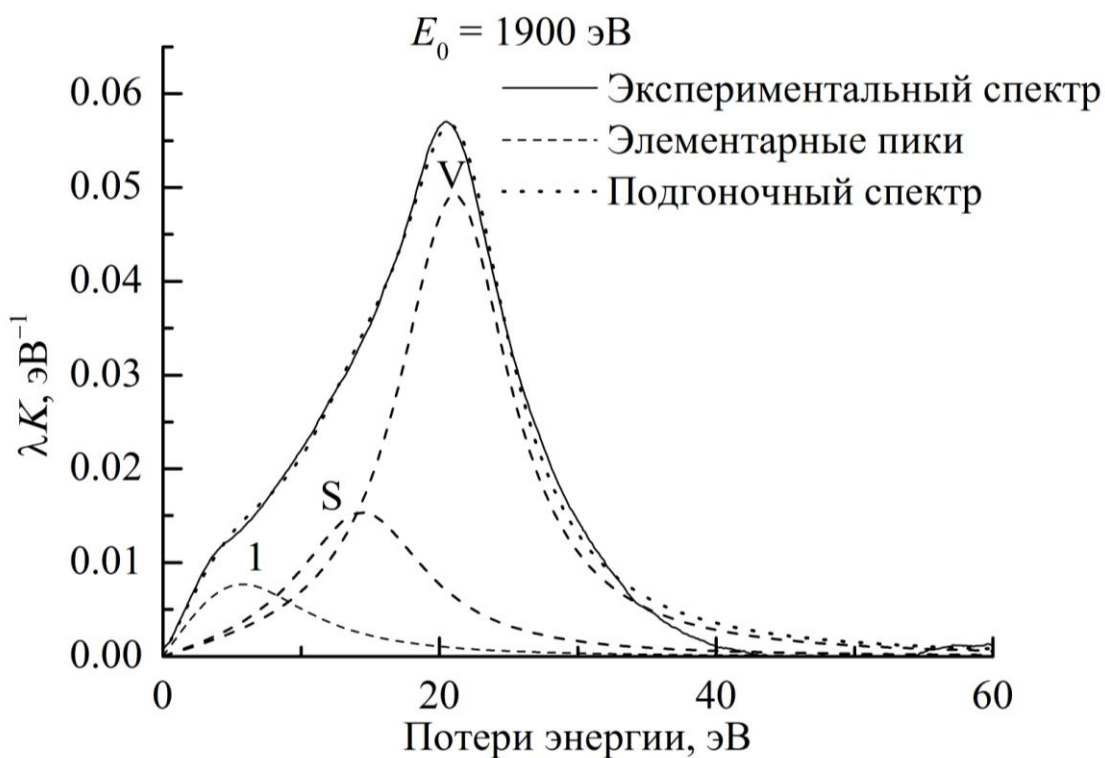


Рисунок 7.26. Разложение спектра сечения неупругого рассеяния электронов FeSi₂ на элементарные пики

близок по энергии к межзонному переходу в спектрах ХПЭЭ FeSi_2 [142,178].

Исследование зависимостей площадей подгоночных элементарных пиков от энергии первичных электронов (рисунок 7.27) позволили идентифицировать пики объемной и поверхностной природы. Монотонно убывающие зависимости площадей пиков S и 1 отражают их поверхностную природу, противоположная зависимость площади пика V – его объемную природу.

FeSi. Поверхностный плазмон на $K\lambda$ -спектрах FeSi, как и на спектрах дисилицида железа не разрешен, но его наличие проявляется в уменьшающейся ширине спектра на половине высоты от 21.2 до 15.3 эВ при увеличении энергии первичных электронов от 300 до 3000 эВ (рисунок 7.25). В отличие от спектров дисилицида железа, в спектрах FeSi заметной интенсивностью обладает пик межзонного перехода M_{23} . В низкоэнергетической области наблюдается плечо, содержащее особенность с энергией приблизительно 4.5 эВ. Поэтому разложение спектров сечения неупругого рассеяния электронов в моносилициде железа было

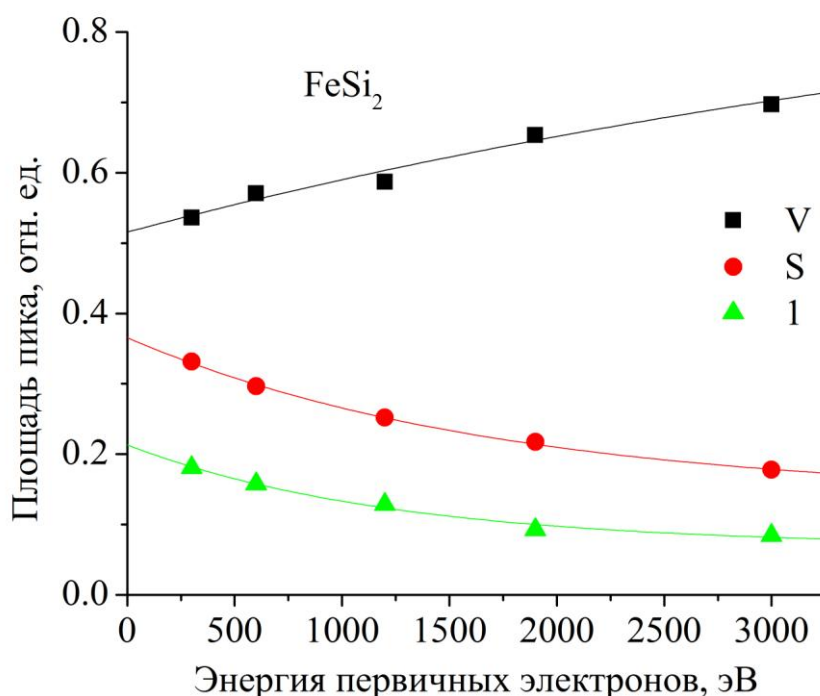


Рисунок 7.27. Зависимости площадей подгоночных пиков от энергии первичных электронов для дисилицида железа

проведено на 4 элементарных пика.

Пример разложения $K\lambda$ -спектров FeSi для одной из энергий первичных электронов приведен на рисунке 7.28. Усредненные по всем энергиям первичных электронов потери энергии каждого пика составили 4.3 ± 0.3 , 13.5 ± 0.6 , 20.9 ± 0.1 и 55.0 ± 3.7 эВ. Отношение энергий объемного и поверхностного плазмонов составило 1.55, что близко к $\sqrt{2}$.

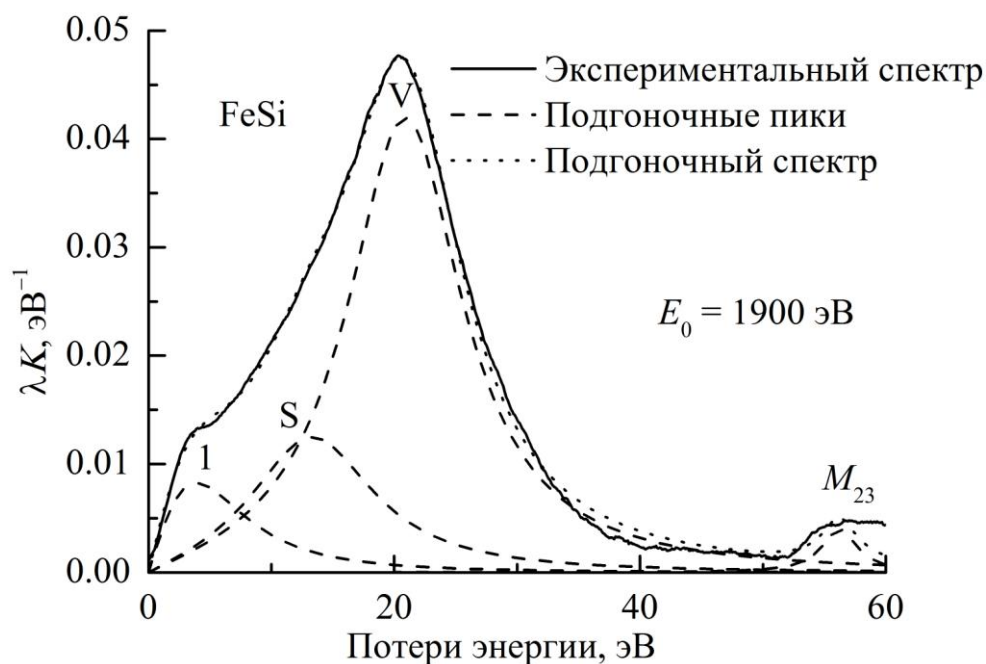


Рисунок 7.28. Разложение спектра сечения неупругого рассеяния электронов FeSi на элементарные пики

На рисунке 7.29 приведены зависимости площадей элементарных подгоночных пиков от энергии первичных электронов. Пики S и 1 имеют монотонно убывающие зависимости, которые отражают их поверхностную природу, а пики V и M_{23} – напротив, характерные для объемных потерь, возрастающие зависимости площадей от энергии первичных электронов.

Fe_5Si_3 . Проведены комплексные исследования магнитного силицида железа по составу, близкому к Fe_5Si_3 , методами электронной спектроскопии. Для этого силицида, так же как и для $FeSi_2$ и $FeSi$ имеет место явная зависимость максимума

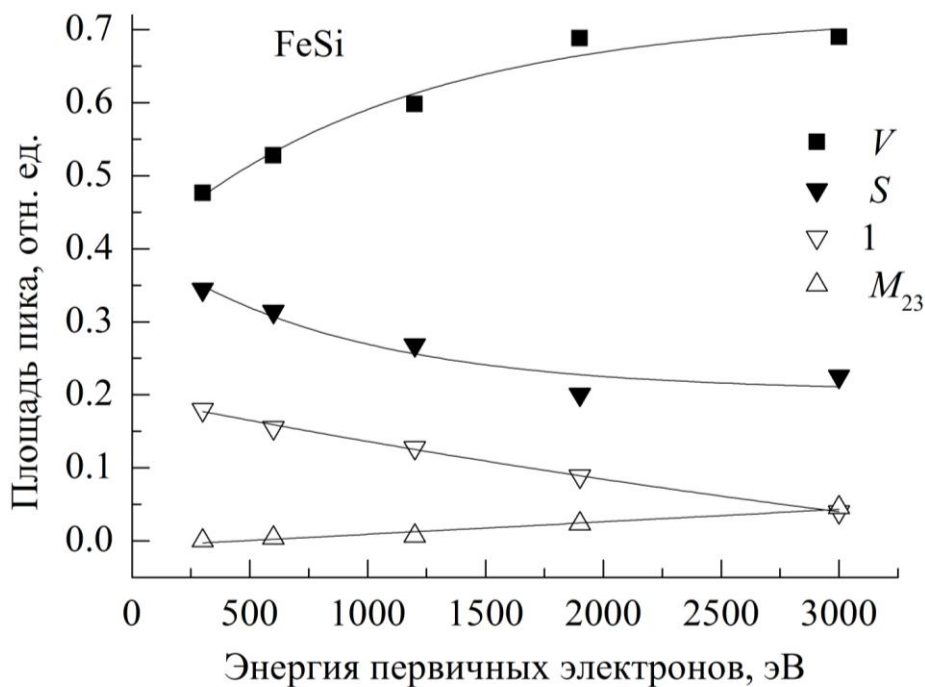


Рисунок 7.29. Зависимости площадей подгоночных пиков от энергии первичных электронов для силицида железа

спектра сечения неупругого рассеяния электронов от энергии первичных электронов. Поскольку в спектрах сечения неупругого рассеяния наблюдается один основной пик, представляющий собой суперпозицию объемного и поверхностного плазмона, то наблюдаемую зависимость естественно связать с перераспределением интенсивностей поверхностных и объемных возбуждений с изменением энергии первичных электронов, как это обосновывалось для моносилицида и дисилицида кремния.

Для разделения вкладов отдельных возбуждений экспериментальные спектры сечения неупругого рассеяния электронов раскладывались на элементарные составляющие в виде трехпараметрических функций Тоугаарда. Пример разложения спектра Fe_5Si_3 на составляющие для энергии первичных электронов 1900 эВ приведен на рисунке 7.30.

Разложение $K\lambda$ -спектра на элементарные пики позволяет выделить из общего спектра вклад потерь на возбуждение объемного плазмона, который может служить количественной характеристикой данного материала, свободной

от влияния других процессов неупругого рассеяния электронов (поверхностных плазмонов, межзонных переходов и т.д.). В таблице 7.7 приведены основные характеристики элементарного пика объемного плазмона (энергии потерь E_V , амплитуда A , площадь S , ширина пика на половине высоты ΔE_V) для всех трех образцов силицидов железа.

Результаты, представленные в таблице 7.7, показывают, что наиболее зависимыми от состава силицида являются площадь и амплитуда объемного плазмона. Этот факт выделяет эти параметры от традиционно используемой в анализе элементного состава силицидов энергии потерь на возбуждение объемного плазмона, которая, как следует из той же таблицы, не отличается в пределах погрешности измерений для разных форм силицидов.

Таблица 7.7

Основные характеристики пика объемного плазмона для разных энергий первичных электронов

E_0 , эВ		300	600	1200	1900	3000
Образец	Параметр					
FeSi ₂	E_V , эВ	21.09	21.10	21.02	21.10	21.10
	A , отн. ед.	0.0375	0.0444	0.0471	0.0492	0.0545
	S , отн. ед.	0.536	0.570	0.587	0.653	0.697
	ΔE_V , эВ	10.56	9.28	8.99	9.69	9.24
FeSi	E_V , эВ	20.97	20.88	21.01	20.93	20.93
	A , отн. ед.	0.0336	0.0368	0.0377	0.0419	0.0399
	S , отн. ед.	0.487	0.507	0.548	0.638	0.607
	ΔE_V , эВ	10.67	10.10	10.71	11.32	11.32
Fe ₅ Si ₃	E_V , эВ	20.73	20.70	20.73	20.70	20.73
	A , отн. ед.	0.0253	0.0277	0.0288	0.0282	0.0308
	S , отн. ед.	0.373	0.428	0.459	0.467	0.598
	ΔE_V , эВ	10.91	10.70	10.42	11.19	13.13

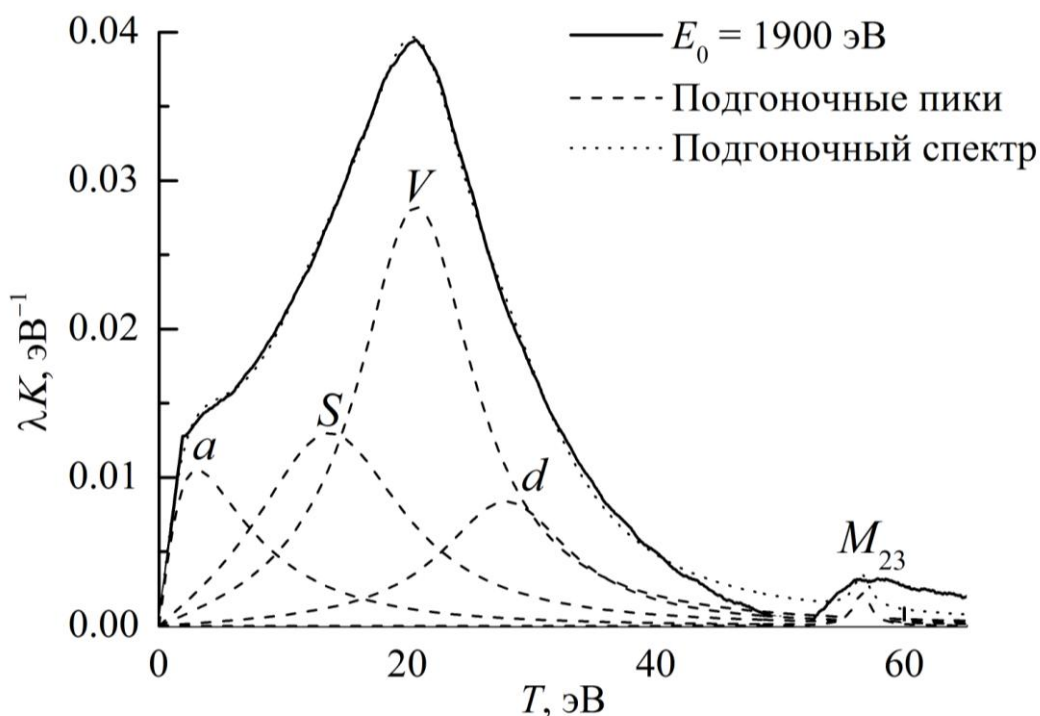


Рисунок 7.30. Разложение спектра сечения неупругого рассеяния электронов Fe_5Si_3 на элементарные пики

Ширина пика объемного плазмона, измеренная на половине высоты, практически не зависит от энергии первичных электронов и имеет близкие значения для разных силицидов, поэтому и площадь пика объемного плазмона и его амплитуда, характеризующие интенсивность рассеяния электронов на возбуждение объемного плазмона, могут с одинаковым успехом применяться для характеристики элементного состава силицидов железа.

На рисунке 7.31 приведены зависимости амплитуды объемного плазмона A_V , полученные в результате разложения спектров сечения неупругого рассеяния электронов на элементарные составляющие, в зависимости от энергии первичных электронов E_0 для силицидов железа с разным соотношением атомных концентраций кремния и железа, а также для элементарных Si и Fe.

На этом же рисунке показаны аппроксимирующие экспоненциальные кривые для каждого образца. Предельное значение A_V характеризует максимальную амплитуду объемного плазмона, когда на спектр не оказывает влияния поверхностные возбуждения. Эти предельные значения амплитуды

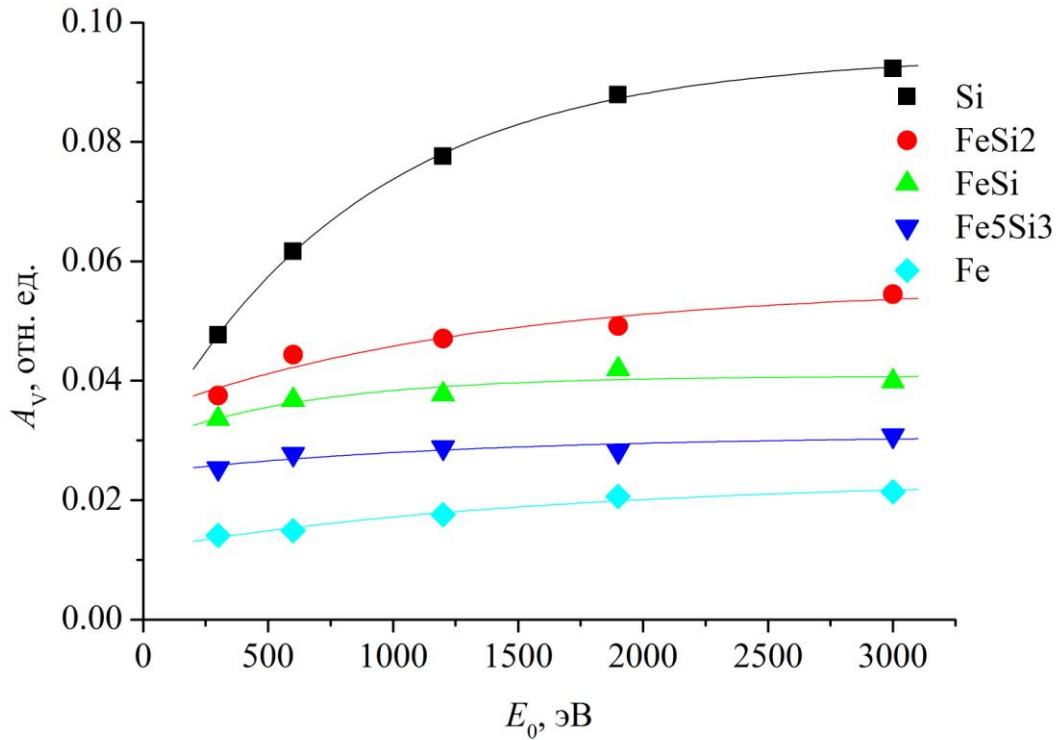


Рисунок 7.31. Зависимости амплитуды объемного плазмона от энергии первичных электронов

объемного плазмона увеличиваются с возрастанием концентрации кремния в структуре.

Эти результаты еще раз свидетельствуют о более высокой информативности и достоверности результатов количественного анализа методом спектроскопии сечения неупругого рассеяния электронов в сравнении со спектроскопией характеристических потерь энергии электронов.

Выводы к главе 7

Проведен комплексный сравнительный анализ исследований элементарных Si, Fe и различных силицидов железа методами спектроскопии сечения неупругого рассеяния электронов, СХПЭЭ, ЭОС и РФЭС.

Для контроля процесса термической очистки кремниевых подложек предложен метод аппроксимации спектров характеристических потерь энергии

электронов элементарными пиками гауссовой формы. Показано, что в СХПЭЭ также может быть применен метод коэффициентов элементной чувствительности со своими коэффициентами.

В дальнейшем, разложение спектров Si, Fe и силицидов железа на элементарные возбуждения с использованием универсальных функций Тоугаарда проводилось для спектров сечения неупругого рассеяния электронов. В этих спектрах, в отличие от СХПЭЭ вычтен фон неупругих электронов и пики кратных потерь, что значительно упрощает процедуру разложения и повышает достоверность результатов.

С другой стороны, как показывают результаты этой главы, в $K\lambda$ -спектрах существенно больше влияние поверхностных возбуждений, чем в СХПЭЭ. Оно приводит, в частности к изменению энергии потерь основного максимума в спектрах сечения неупругого рассеяния электронов с варьированием энергии первичных электронов. Этот факт объяснен перераспределением вкладов поверхностных и объемных потерь с изменением глубины анализа поверхностного слоя, что является следствием изменения энергии первичных электронов в спектроскопии потерь энергии отраженных электронов.

В количественном анализе спектров потерь энергии отраженных электронов важной задачей является разделение вкладов объемных и поверхностных возбуждений. Особенно важным это является для таких материалов, как Fe и Mn, в которых при низких энергиях первичных электронов преобладающим является вклад поверхностных возбуждений. Разложение спектров сечения неупругого рассеяния электронов на элементарные пики Тоугаарда позволяют оценить через поверхностные параметры отдельных возбуждений их вклады в общий спектр потерь энергии электронов.

Применение методики разложения спектров сечения неупругого рассеяния электронов для образцов силицидов кремния позволило количественно оценить энергии потерь объемных и поверхностных плазмонов и их интенсивности. Это особенно важно, поскольку в этих материалах пики различной природы

энергетически не разрешены и определить эти характеристики спектров не представляется возможным.

На примере системы Fe-Si показано, что методика разложения спектров сечения неупругого рассеяния электронов на элементарные составляющие обладает более высокой информативностью в сравнении со спектроскопией характеристических потерь энергии электронов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты работы:

1. Проведено всестороннее исследование методами электронной спектроскопии отраженных электронов элементарных полупроводников, переходных металлов, их соединений и окислов. Показано, что количественный анализ спектров сечения неупругого рассеяния электронов ($K\lambda$ -спектров) дает более полную и достоверную информацию о физико-химических свойствах материалов, чем традиционно используемые в спектроскопии потерь энергии отраженных электронов спектры характеристических потерь энергии электронов. Это преимущество связано с тем, что в спектрах сечения неупругого рассеяния электронов имеется дополнительный количественный параметр, измеряемый в абсолютных единицах – максимум спектра, который более чувствителен к элементному составу материала, чем его энергетическое положение.
2. Показано, что для композитных структур Fe_xSi_{1-x} , Mn_xSi_{1-x} , синтезированных в одних и тех же технологических условиях, в первом приближении наблюдается линейная зависимость максимума спектра сечения неупругого рассеяния электронов от величины x . На основе этих результатов развит новый подход в количественном анализе элементного состава этих структур из линейной аппроксимации максимумов сечения неупругого рассеяния электронов для эталонных чистых элементов. Этот подход может быть использован для количественного анализа бинарных соединений, компоненты которых имеют существенные отличия в сечениях неупругого рассеяния электронов.
3. Разработана методика количественного послойного анализа слоистых структур, в основе которой сравнение результатов компьютерного моделирования спектров сечения неупругого рассеяния отраженных электронов и экспериментальных спектров сечения неупругого рассеяния

электронов. Достижением наилучшего согласия между экспериментом и расчетом при заданных разных энергиях первичных электронов путем варьирования количества слоев, их толщин, концентраций компонентов в каждом слое определяется профиль концентраций элементов по глубине слоистой структуры.

4. Для реализации методики количественного послойного анализа разработан пакет компьютерных программ для моделирования на основе теории диэлектрического отклика спектров сечения неупругого рассеяния электронов. Программы позволяют моделировать из известных диэлектрических функций составляющих структуру материалов спектры композитных и многослойных структур с произвольным количеством слоев разной толщины и переменной концентраций компонентов в каждом слое. Разработанные компьютерные программы позволяют также определять параметры диэлектрических функций, представленных в виде суммы осцилляторов Друде-Линдхарда, из экспериментальных спектров чистых эталонных образцов.
5. Предложенный подход в послойном анализе слоистых структур апробирован на примере пленок диоксида кремния на кремниевой подложке и слоистых структур системы Fe-Si, полученных при разных технологических условиях. Показано, что при формировании пленок железа на кремниевых подложках, необходимо учитывать возможность образования на границе раздела пленка-подложка силицидов железа разного состава. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности развития этого направления для количественного послойного анализа многослойных структур полупроводников, металлов и их окислов.
6. Для твердых растворов германия и кремния, спектры потерь энергии отраженных электронов которых не имеют в качественном и количественном отношениях существенных различий, обнаружена аномальная зависимость максимума сечения неупругого рассеяния отраженных электронов от энергии первичных электронов. Аномалия связана с экспериментально наблюдаемым возрастанием этого максимума при энергии первичных электронов

приблизительно 450 эВ. Показано, что абсолютная величина максимума в твердых растворах системы $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, полученных в одинаковых технологических условиях пропорциональна содержанию германия в структуре. Этот результат также может быть использован для количественного анализа элементного состава системы $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$.

7. Развита методика изучения тонкой структуры спектров сечения неупругого рассеяния электронов разложением этих спектров на элементарные составляющие в виде универсальных функций сечения неупругого рассеяния электронов Тоугаарда. Такой подход позволяет более надежно и точно определять положения пиков, составляющих сложный спектр, а также из анализа зависимостей интенсивностей элементарных пиков от энергии первичных электронов определять их объемную или поверхностную природу.
8. Проведено всестороннее исследование элементарных Si, Fe и различных силицидов железа методами спектроскопии сечения неупругого рассеяния электронов, СХПЭЭ, ЭОС и РФЭС. Показано, что для силицидов железа, в спектрах которых не наблюдаются разрешенные по энергии пики объемного и поверхностного плазмонов, только предложенная методика разложения экспериментальных пиков спектров сечения неупругого рассеяния электронов на элементарные составляющие позволяет определить энергетические положения и интенсивности объемного и поверхностного плазмонов.

В заключение выражаю искреннюю благодарность моему научному консультанту Олегу Петровичу Пчелякову за постоянное внимание к исследованиям, выполненным в рамках данной диссертационной работы, и многолетнее и плодотворное сотрудничество.

Я глубоко благодарен Ю. Л. Михлину (Институт химии и химической технологии СО РАН) за неоценимую помощь в получении спектров потерь энергии отраженных электронов и ценные обсуждения в процессе работы над диссертацией. Выражаю благодарность В.С. Жигалову (Институт физики им.

Л.В. Киренского СО РАН) за предоставленные для исследований образцы силицидов железа и обсуждение полученных результатов.

Автор благодарен своим аспирантам С.Н. Варнакову, Г.А. Александровой, А.Ю. Игуменову, С.А. Кущенкоу, Е.А. Пьяновской за совместную работу. Благодарю своих соавторов С.Г. Овчинникова (Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН), А.И. Никифорова В.А. Тимофеева, Б.З. Ольшанецкого, А.Е. Долбака, (ИФП СО РАН). Выражаю благодарность своим зарубежным коллегам L. Kalvoda (Czech Technical University in Prague) и D. Rafaja (Institute of Physical Metallurgy, TU Bergakademie Freiberg) за совместные результаты исследования многослойных структур системы Fe-Si методом малоуглового рентгеновского рассеяния.

Автор благодарит преподавателей и сотрудников кафедры технической физики Сибирского государственного аэрокосмического университета за поддержку и создание условий для работы.

Автор благодарит центр коллективного пользования «Наноструктуры» («Технологии наноструктурирования полупроводниковых, металлических, углеродных, биоорганических материалов и аналитические методы их исследования на наноуровне») при Институте физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН и центр коллективного пользования Красноярского научного центра СО РАН за помощь в проведении ряда экспериментов.

Выражаю искреннюю благодарность Ю.Ю. Логинову (Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева) за постоянную поддержку и внимание к работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yubero F. Model for quantitative analysis of reflection-electro-energy-loss spectra / F. Yubero and S. Tougaard // *Phys. Rev. B.* – 1992. – Vol. 46. – No. 4. - P. 2486-2497.
2. Yubero F. Model for quantitative analysis of reflection-electro-energy-loss spectra: Angular dependence / F. Yubero, J.M. Sanz, B. Ramskov and S. Tougaard // *Phys. Rev. B.* – 1992. – Vol. 53. – No. 15. - P. 9719-9727.
3. Yubero F. Dielectric Loss Function of Si and SiO₂ from Quantitative Analysis of REELS Spectra / F. Yubero, S. Tougaard, E. Elisalde and J.M. Sanz // *Surf. Interface Anal.* – 1993. – Vol. 20. – P. 719-726.
4. Cohen Simonsen, A. Quantitative model of electron energy loss in XPS/ A. Cohen Simonsen, F. Yubero, S. Tougaard // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 56. – No. 3. - P. 1612-1619.
5. Yubero, F. Quantification of plasmon excitations in core-level photoemission / F. Yubero, S. Tougaard // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 71. – No. 4. - P. 045414(5).
6. Gervasoni J.L. Bulk and surface plasmon excitation induced by charged particles moving near a solid surface / J.L. Gervasoni, F. Yubero // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.*– 2001. – Vol. 182. – P. 96-101.
7. Forsyth, A.J. A dielectric matrix calculation of the surface-plasmon energy for the silicon (100) surface // A.J. Forsyth, A.E. Smith, T.W. Josefsson // *Surf. Sci.* – 1996. – Vol. 357-358. – P. 270-273.
8. Denton, C. Plasmon excitation by charged particles moving near a solid surface / C. Denton, J.L. Gervasoni, R.O. Barrachina, N.R. Arista // *Phys. Rev. A.* – 1998. – Vol. 57. – No. 6. - P. 4498-4511.
9. Nagatomi, T. Derivation of new energy-loss functions as applied to analysis of Si 2p XPS spectra / T. Nagatomi, Z.-J. Ding, R. Shimizu // *Surf. Sci.* . – 1996. – Vol. 359, No. 1-3. – P. 163-173.

10. Nagatomi, T. New energy loss functions for 1 keV electrons incident on clean and oxygen-adsorbed Si(111) surfaces / T. Nagatomi, T. Kawano, H. Fujii, E. Kusumoto, R. Shimizu // *Surf. Sci.* . – 1998. – Vol. 416, No. 1-2. – P. 184-191.
11. Ding, Z.-J. Inelastic scattering of electrons at real metal surfaces / Z.-J. Ding // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 55, № 15. – P. 9999-10013.
12. Ding, Z.J. Reflection electron energy loss spectrum of surface Plasmon excitation of Ag: A Monte Carlo study / Z.J. Ding, H.M. Li, Q.R. Pu, Z.M. Zhang // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 66. – No. 8. - P. 085411(7).
13. Ding Z.-J. Self-energy in surface electron spectroscopy: I. Plasmons on a free-electron-material surface / Z.-J. Ding // *J. Phys.: Condens. Matter.* –1998. – Vol. 10. – P. 1733-1751.
14. Ding, Z.-J. Self-energy in surface electron spectroscopy: II. Surface excitation on real metal surfaces / Z.J. Ding // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1998. – Vol. 10. – P. 1753-1765.
15. Shimizu, R. Monte Carlo modeling of electron–solid interactions / R. Shimizu, Z.-J. Ding, R. // *Rep. Progr. Phys.* – 1992. –Vol. 55, No. 4. – P. 487-531.
16. Tung, C.J. Differential cross sections for plasmon excitations and reflected electron-energy-loss spectra / C.J. Tung, Y.F. Chen, C.M. Kwei, T.L. Chou // *Phys. Rev. B.* – 1994. – Vol. 49, № 23. – P. 16684-16693.
17. Chen, Y.F. Influence of surface excitations on electrons elastically backscattered from copper and silver surfaces / Y.F. Chen, P. Su, C.M. Kwei, C.J. Tung // *Phys. Rev. B.* – 1994. – Vol. 50, № 23. – P. 17547-17555.
18. Chen, Y.F. Background removal in surface electron spectroscopy: Influence of surface excitations / Y.F. Chen, Y.T. Chen // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 53, № 8. – P. 4980-4988.
19. Kwei, C.M. Monte Carlo calculations of the reflection electron energy loss spectra in gold / C.M. Kwei, P. Su, Y.F. Chen, C.J. Tung // *J. Phys.D: Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 30, No. 1 . – P. 13-18.

20. Kwei, C.M. Elastic reflection of low-energy electrons from polycrystalline gold targets / C.M. Kwei, Y.F. Chen, C.J. Tung // *J. Phys.D: Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 31, No. 1 . – P. 36-42.
21. Chen, Y.F. Angular distribution of photoelectrons emitted from non crystalline solids / Y.F. Chen // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 55, № 8. – P. 5478-5484.
22. Chen, Y.F. Monte Carlo Simulation of photoelectron angular distribution / Y.F. Chen // *Surf. Sci.* – 1997. – Vol. 380, No. 2-3. – P. 199-209.
23. Kwei, C.M. Spatial distributions of elastically backscattered electrons from copper and silver / C.M. Kwei, C.J. Hung, P. Su, C.J. Tung // *J. Phys.D: Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 32, No. 24 . – P. 3122-3127.
24. Werner W.S.M. Influence of multiple elastic and inelastic scattering on photoelectron line shape / W.S.M. Werner // *Phys. Rev. B.* – 1995. –Vol. 52, No. 4. – P. 2964-2975.
25. Werner W.S.M. Slowing down of medium-energy electron in solids / W.S.M. Werner // *Phys. Rev. B.* – 1997. –Vol. 55, No. 22. – P. 14925-14934.
26. Werner W.S.M. Electron transport in solids for quantitative surface analysis / W.S.M. Werner // *Surf. Interface Anal.* – 2001. – Vol. 31. – P. 141-176.
27. Werner W.S.M. Quantitative model for the surface sensitivity in Auger-photoelectron coincidence spectroscopy (APECS) / W.S.M. Werner, H. Stori, H. Winter // *Surf. Sci.* – 2002. – Vol. 518. – P. L569-L576.
28. Werner W.S.M. Surface and bulk Plasmon coupling observed in reflection electron energy loss spectra / W.S.M. Werner // *Surf. Sci.* – 2003. – Vol. 526. – P. L159-L164.
29. Werner W.S.M. Quantitative surface analysis with electrons / W.S.M. Werner // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – Vol. 235. – P. 2-14.
30. Werner W.S.M. Differential probability for surface and volume electronic excitations in Fe, Pd and Pt // W.S.M. Werner // *Surf. Sci.* – 2005. – Vol. 588. – P. 26-40.

31. Werner W.S.M. Optical constants of Cu measured with reflection electron energy loss spectroscopy (REELS) / W.S.M. Werner // Surf. Sci. – 2006. – Vol. 600. – P. L250-L254.
32. Werner W.S.M. Differential surface and volume excitation Probability of medium-energy electrons in solids // W.S.M. Werner // Phys. Rev. B. – 2006. – Vol. 74, No. 7. – P. 075421(14).
33. Werner W.S.M. Analysis of reflection electron energy loss spectra (REELS) for determination of the dielectric function of solids: Fe, Co, Ni // W.S.M. Werner // Surf. Sci. – 2007. – Vol. 601. – P. 2125-2138.
34. Werner W.S.M. Simple algorithm for quantitative analysis of reflection electron energy loss spectra (REELS) / W.S.M. Werner // Surf. Sci. – 2010. – Vol. 604. – P. 290-299.
35. Пайнс, Д. Элементарные возбуждения в твердых телах / Д. Пайнс / Пер. с англ. – М: Мир, 1965. – 387 с.
36. Raether, H., Excitations of Plasmons and Interband Transitions by Electrons / H Raether // Springer Tracts in Modern Physics. – New York: Springer, 1980. – Vol. 88. – 195 p.
37. Флегонтова Е.Ю. Эффективная реализация расчета потери энергии и угла рассеяния при неупругом взаимодействии электрона с веществом / Е.Ю. Флегонтова, Б.А. Бакалейников, К.Ю. Погребицкий, Hwack-Joo Lee, Yang-Koo Cho, Hyun-Min Park, Ying-Won Song // ЖТФ. – 2000. – Т. 70, вып. 12. – С. 6-11.
38. Tougaard, S. Universality classes of inelastic electron scattering cross-sections / S. Tougaard // Surf. Interf. Anal. – 1997. – Vol. 25. – P. 137-154.
39. Herman, M. Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and current status / M. Herman, H Sitter // Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1989. 382 p.
40. Luth H. Surfaces and Interfaces of Solids / H. Luth // Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2001. 559 p.

41. Ashley, J. C. Straggling and Plasmon excitation in the energy loss spectra of electrons transmitted through carbon / J. C. Ashley, J. J. Cowan, R. H. Ritchie, V.E. Anderson, J. Hoelz // *Thin Solid Films*. – 1979. – Vol. 60. – P. 361-370.
42. Применение электронной спектроскопии для анализа поверхности: пер с англ. / Ж.Д. Карет, Б. Фейербахер, Б. Фиттон и др. Под ред. Х. Ибаха.- Рига: Зинетне, 1980.- 315 с.
43. Shimizu R. Quantitative Analysis by Auger Electron Spectroscopy / R. Shimizu // *Jap. J. Appl. Phys.* 1983. Vol. 22, N 11. P. 1631-1642.
44. Фельдман, Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок: Пер. с англ. / Л. Фельдман, Д. Майер – М.: Мир, 1989. – 344 с.
45. QUASES-IMFP-TPP2M: Inelastic electron mean free path calculated from the Tanuma, Powell, and Penn TPP2M formula. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.quases.com>
46. Tanuma, S. Calculation of electron inelastic mean free paths. II. / S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn // *Surf. Interf. Anal.* – 1991. – Vol. 17, № 13. – P. 911-926.
47. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха.- М.: Мир, 1987.- 600 с.
48. Tougaard, S. Influence of elastic and inelastic scattering on energy spectra of electrons emitted from solids / S. Tougaard, P. Sigmund // *Phys. Rev. B*. – 1992. – Vol. 25, No. 7. – P. 4452-4466.
49. Landau, L. On the energy loss of fast particles by ionization / L. Landau // *J. Phys. (USSR)* . – 1944. – Vol. 8, No.4. – P. 201-205.
50. Sigmund, P. Inelastic Particle-Surface Collisions / P. Sigmund and S. Tougaard. *Chemical Physics Series*, Vol. 17, edd. By E. Taglauer et al. Springer Berlin (1981) p.2.
51. Tougaard, S. Quantitative analysis of the inelastic background in surface electron spectroscopy / S. Tougaard // *Surf. Interf. Anal.* – 1988. – Vol. 11. – P. 453-472.
52. Tougaard, S. Differential inelastic electron scattering cross sections from experimental reflection electron-energy-loss-spectra: Application to background

- removal in electron spectroscopy / S. Tougaard, I. Chorkendorff // Phys. Rev. B 1987. Vol. 35, No. 13 P. 6570 – 6577.
53. Tofterup, A.L. Elastic and inelastic scattering of electrons reflected from solids: Effects of energy spectra / A.L. Tofterup // Phys. Rev. B 1985. Vol. 32, No. 5. P. 2808 – 2818.
 54. QUASES-Tougaard XS-REELS: Determination of Inelastic Electron Scattering Cross Section from REELS. [Электронный ресурс]. URL: [http:// www.quases.com](http://www.quases.com).
 55. Seah, M.P. Background subtraction: I. General behaviour of Tougaard-style backgrounds in AES and XPS / M.P. Seah // Surf. Sci. – 1999. – Vol. 420. – P. 285-294.
 56. Seah, M.P. Background subtraction: II. General behaviour of REELS and the Tougaard universal cross section in the removal of backgrounds in AES and XPS / M.P. Seah. I.S. Gilmore, S.J. Spencer // Surf. Sci. – 2000. – Vol. 461.– P. 1-15.
 57. Seah, M.P. Background subtraction III The application of REELS data to background removal in AES and XPS/ M.P. Seah // Surf. Sci. – 2001. – Vol. 471. – P. 185-202.
 58. Hansen, H.S. The adsorption of alkanethiols on gold studied quantitatively by XPS inelastic background analysis / H.S. Hansen, S. Tougaard, H. Biebuyick // J. Electron Spectrosc. 1992. - Vol. 58. – No. 1-2. - P. 141-158.
 59. Tougaard, S. Yb growth on Ni(100) studied by XPS inelastic background analysis / S. Tougaard , H.S. Hansen // Surf. Sci. – 1990. – Vol. 236. – No. 3.– P. 271-281.
 60. Yubero, F. Validity of the method quantitative XPS of surface nano-structures: application to Cu/Au/Cu / F. Yubero, C. Jansson, D.R. Batchelor, S. Tougaard // Surf. Sci. – 1995. – Vol. 331-333. – P. 753-758.
 61. Schleberger, M. Growth and in-depth distribution in thin metal films on silicon (111) studied by XPS: inelastic peak shape analysis / M. Schleberger, D. Fujita, S. Scharfschwerdt, S. Tougaard // Surf. Sci.– 1995.– Vol. 331-333.– P. 942-947.
 62. Брандт, Н.Б. Квазичастицы в физике конденсированного состояния. / Н.Б. Брандт, В.А. Кульбачинский – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 632 с.

63. Савельев, И.В. Курс общей физики, т.2. Электричество и магнетизм. Волны. Оптика: Учебное пособие. – 2-е изд., перераб. / И.В. Савельев – М.: Наука, 1982.– 496 с.
64. Левич В.Г. Курс теоретической физики, т.1. – 2-е изд, перераб. / В.Г. Левич – М.: Наука, 1969. – 910 с.
65. Ritchie, R.H. Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films / R.H. Ritchie // *Phys. Rev.* – 1957. – Vol. 106, № 5 – P. 874-881.
66. Lindhard, J. On the properties of a gas of charged particles / J. Lindhard // *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.-fys. Medd.* – 1954. Vol. 28, № 8. – P. 1-57.
67. Powell, C.J. Origin of the Characteristic Electron Energy Losses in Aluminium / C.J. Powell, J.B. Swan // *Phys. Rev.* – 1959. – Vol. 115, No. 4. – P. 869-875.
68. Powell, C.J. Origin of the Characteristic Electron Energy Losses in Magnesium / C.J. Powell, J.B. Swan, // *Phys. Rev.* – 1959. Vol. 116, No. 1. – 1959. P. 81-83.
69. Werner, W.S.M. Surface excitation probability of medium energy electrons in metals and semiconductors / W.S.M. Werner, W. Smekal, C. Tomastik, Y. Stori, // *Surf. Sci.* – 2001. – Vol. 486 P. L461-L466.
70. Salma, K. Surface excitation probabilities in surface electron spectroscopies / K. Salma, Z.J. Ding, H.M. Li, Z.M. Zhang // *Surf. Sci.* – 2006. – Vol. 600. – P. 1526-1539.
71. Chen, Y. F. Surface effects on angular distributions in X-ray-photoelectron spectroscopy / Chen Y. F. // *Surf. Sci.* – 2002. – Vol. 519. – P. 115-124.
72. Ritchie R.H. Electron excitation and the optical potential in electron microscopy / R.H. Ritchie and A. Howie // *Philos. Mag.* – 1977. – Vol. 36. – No. 2. – P. 463-481.
73. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М. : Мир, 1989. 564 с.
74. Оура, К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма; отв. ред. В.И. Сергиенко; Ин-т автоматизации и процессов упр. ДВО РАН. – М.: Наука, 2006. – 490 с.

75. Yubero, F. Quantification of plasmon excitations in core-level photoemission / F. Yubero, S. Tougaard // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 71, No. 4. – P. 045414(5).
76. Hajati, S. What nano-physical properties can be determined by analysis of elastic peak accompanied by its inelastic background tail in XPS and AES spectra? / S. Hajati, S. Tougaard // *Journal of Surface Analysis.* – 2006. – Vol. 13, No. 2. – P. 148-155.
77. Yubero, F. Quantitative Analysis of REELS spectra of ZrO₂: determination of the dielectric loss function and inelastic mean free paths./ F. Yubero, J.M. Sanz, J.F. Trigo, E. Elizalde, S. Tougaard // *Surf. Interface Anal.* 1994. V. 22. P. 124-128.
78. Yubero, F. Experimental test of model for angular and energy dependence of reflection-electron-energy-loss spectra./ F. Yubero, D. Fujita, B. Ramskov, S. Tougaard // *Phys. Rev. B.* – 1996. V. 53. № 15. P. 9728-9732.
79. Tougaard, S. Inelastic-electron-scattering cross sections for Si, Cu, Ag, Au, Ti, Fe, and Pd / S. Tougaard, J. Kraer // *Phys. Rev. B.* – 1991. – Vol. 43, No. 2. – P. 1651 - 1661.
80. Pauly, N. Theoretical determination of the surface excitation parameter for Ti, Fe, Cu, Pd, Ag and Au / N Pauly, S. Tougaard // *Surf. Sci.* – 2007. – Vol. 601, No. 23. – P. 5611-5615.
81. Pauly, N. Determination of Cu2p primary excitation spectra for Cu, Cu₂O and CuO / N. Pauly, S. Tougaard, F. Yubero // *Surf. Sci.* – 2014. – Vol. 620, No. 23. – P. 17-22.
82. Pauly, N. Quantitative analysis of Ni 2p photoemission in NiO and Ni diluted in a SiO₂ matrix / N. Pauly, F. Yubero, S. Tougaard // *Surf. Sci.* – 2014. – Vol. 644. – P. 46-52.
83. Prieto, P. Variation of the electron inelastic mean free path during depth profiling of the Fe/Si interface as determined by quantitative REELS / P. Prieto, S. Hofmann, E. Elizalde and J. M. Sanz // *Surf. Interface Anal.* – 2004. – Vol. 36. –P. 1392-1401.

84. Ohno Y. Kramers-Kronig analysis of reflection electron-energy-loss spectra measured with a cylindrical mirror analyser / Y. Ohno // *Phys. Rev. B.* – 1989. – Vol. 39, No. 12. – P. 8209-8219.
85. Todd, M.G. Validation of a novel dielectric constant simulation model and the determination of its physical parameters / M.G. Todd, F.G. Shi // *Microelectronics Journal.* – 2002. – Vol. 33, No. 8. – P. 627-632.
86. Spanier, J.E. Infrared Reflection Spectroscopy and Effective Medium Modeling of As-Anodized and Oxidized Porous Silicon Carbide / J.E. Spanier, I.P. Herman // *Journ. Porous Mater.* – 2000. – Vol. 7. – P. 139-142.
87. Garcia-Valenzuela, A. Effective electric and magnetic susceptibility of dilute systems of dielectric and metallic Mie particles / A. Garcia-Valenzuela, R.G. Barrera // *Physica B.* –2003. – Vol. 338. – P. 31-37.
88. Vo, H.T. Towards model-based engineering of optoelectronics packaging materials: dielectric constant modeling / H.T. Vo, F.G. Shi // *Microelectronics Journal.* – 2002. – Vol. 33. – P. 409-415.
89. Stepanov A.L. Optical reflectance of insulators containing implanted metal nanoparicles / A.L. Stepanov, D.E. Hole, P.D. Townsend // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.*– 2000. – Vol. 161-163. – P. 913-916.
90. Wang J.P. The surface effect on Au 4f X-ray photoelectron spectra / J.P. Wang, C.J. Tung, Y.F. Chen, C.M. Kwei // *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.* – 1996. – Vol. B108. – P. 331-338.
91. Ishizaka, A. Low temperature surface cleaning of silicon and its application to silicon MBE / A. Ishizaka, Y. Shiraki // *J. Electrochem. Soc.* – 1986. – Vol. 133, № 4. – P. 666-670.
92. Shiraki, Y. Silicon Molecular Beam Deposition / Y. Shiraki in *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, ed. by E.Y.C. Parker. Plenum Press, New York and London, 1985. P. 345-386.
93. Joyce, B.A. Some aspects of the surface behavior of silicon / B.A. Joyce // *Surf. Sci.* – 1973. –Vol. 35, No. 1. – P.1-7.

94. Becker G.E. Acceptor dopants in silicon molecularbeam epitaxy /G.E. Becker, J.C. Bean // J. Appl. Phys. – 1977. – Vol. 48, No. 8. – P3395-3399.
95. Yang, H.T. The characterization of indium desorbed Si surfaces for low temperature surface cleaning in Si molecular beam epitaxy / H.T. Yang, P.H. Mooney // J. Appl. Phys. – 1985. – Vol. 58, No. 5. – P. 1854-1859.
96. Thompson P.E. Lowtemperature cleaning processes for Si molecular beam epitaxy / P.E. Thompson, M. E. Twigg, D. J. Godbey, K. D. Hobart, D. S. Simons // J. Vac. Sci. Technol. B. – 1993. – Vol. 11, No. 3. – P. 1077-1082.
97. Росадо, Л. Физическая электроника и микроэлектроника: пер. с испан. / Л. Росадо. – М.: Высш. шк., 1991. – 351 с.
98. Гуртов, В. Твердотельная электроника: Учеб. Пособие – 2-е изд., доп. / В. Гуртов. – Москва: Техносфера. – 2007. – 408 с.
99. Yao, J. Resistive switches and memories from silicon oxide / J. Yao, Zh. Sun, Lin Zhong, D. Natelson, J. M. Tour // Nano Lett. – 2010. – Vol. 10. – P. 4105–4110.
100. Fowler, B.W. Electroforming and resistive switching in silicon dioxide resistive memory devices / B.W. Fowler, Y.-F. Chang, F. Zhou, Y. Wang, P.-Yu.Chen, F. Xue, Y.-T. Chen, B. Bringham, S. Pozder, J.C. Lee // RCS Adv. – Vol. 10. – P. 21215-21236.
101. Лифшиц, В.Г. Спектры ХПЭЭ поверхностных фаз на кремнии / В.Г. Лифшиц, Ю.В. Луняков. – Владивосток: Дальнаука, 2004. – 315 с.
102. Швец, В.А. Эллипсометрический комплекс для исследования быстропротекающих высокотемпературных процессов / В.А. Швец, С.И. Чикичев, В.Ю. Прокопьев, С.В. Рыхлицкий, Е.В. Спесивцев // Автометрия. – 2004. – Т. 40, № 6. – С. 61-69.
103. Palmberg, P.W. Handbook of Auger Electron Spectroscopy / P.W. Palmberg, G.E. Riach, G.E. Weber, N.C. Mac-Donnald. – Minnesota: Phys. Elec. Ind. Inc., 1972.
104. Лифшиц, В.Г. Электронная спектроскопия и атомные процессы на поверхности кремния / В.Г. Лифшиц. – М: Наука, 1985. – 200 с.

105. Ibach, H. Electronic transitions of oxygen adsorbed on clean silicon (111) and (100) surfaces / H. Ibach, J.E. Rowe // *Phys. Rev. B.* – 1974. – Vol. 9. – No. 4. – P. 1951-1957.
106. Ibach, H. Electron orbital energies of oxygen adsorbed on silicon surfaces and of silicon dioxide / H. Ibach, J.E. Rowe // *Phys. Rev. B.* – 1974. – Vol. 10. – No. 2. – P. 710-718.
107. Garvie, L.A.J. Interband transitions of crystalline and amorphous SiO₂: An electron energy-loss spectroscopy (EELS) study of the low-loss region / L.A.J. Garvie, P. Rez, J.R. Alvarez, P.R. Buseck // *Solid State Commun.* – 1998. – Vol. 106. – No. 5. – P. 303-307.
108. Tanuma, S. Calculation of electron inelastic mean free paths. / S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn // *Surf. Interf. Anal.* – 1993. – Vol. 21. – P. 165-167.
109. Ohtsu, N. X-ray photoelectron spectroscopy studies on initial oxidation of iron and manganese mono-silicides / N. Ohtsu, M. Oku, A. Nomura, T. Sugawara, T. Shishido, K. Wagatsuma // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – Vol. 254. – P. 3228-3294.
110. Holph, C.A. The growth of manganese layers on Si(100) at room temperature: A photoelectron spectroscopy study / C.A. Holph, E. Vescovo, P. Reinke // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 255. – P. 7642-7646.
111. Hamaya, K. Epitaxial ferromagnetic Fe₃Si Si(111) structures with high-quality heterointerfaces / K. Hamaya, K. Ueda, Y. Kishi, Y. Ando, T. Sadoh, M. Miyao // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – Vol. 93, No. 13. –P. 132117(3).
112. Herfort, J. Magnetic and structural properties of ultrathin epitaxial Fe₃Si films on GaAs(001) / J. Herfort, H.-P. Schönherr, B. Jenichen // *J. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 103, No. 7. – P. 07B506(3).
113. Herfort, J. Epitaxial growth of Fe₃Si/GaAs(001) hybrid structures / J. Herfort, H.-P. Schönherr, K. H. Ploog // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 83, No. 19. –P. 3912-3914.
114. Van de Kruijs, R.W.E. Magnetic interlayer exchange coupling in epitaxial Fe/Si/Fe(001) studied by polarized neutron reflectometry / R.W.E. Van de Kruijs,

- M. Th. Rekveldt, H. Fredrikze, J. T. Kohlhepp, J. K. Ha, W. J. M. de Jonge // Phys. Rev. B. 2002, v. 65, p. 064440-064447.
115. Burgler, D.E. Exchange coupling of ferromagnetic films across metallic and semiconducting interlayers / D.E. Burgler, M., Buchmeier, S. Gramm, S. Eisebitt, R.R. Gareev, P. Grunberg, C.L. Jia, L. L. Pohlmann, R. Schreiber, M. Siegel, Y. L. Qin, A. Zimina // J. Phys.: Condens. Matter. – 2003, Vol. 15, No. 5. – P. S443-S450.
116. Gareev, R.R. Metallic-Type Oscillatory Interlayer Exchange Coupling across an Epitaxial FeSi Spacer / R.R. Gareev, D.E. Burgler, M. Buchmeier, D. Olligs, R. Schreiber, P. Grunberg // Phys. Rev. Lett. 2001, Vol. 87, P. 157202.
117. Гомоюнова, М.В. Формирование сверхтонких слоев силицидов железа на поверхности монокристаллического кремния / М.В. Гомоюнова, Д.Е. Малыгин, И.И. Пронин // Физ. тв. тела, 2006, т. 48, вып. 10, С. 1898-1902.
118. Egert, B. Bounding state silicon segregated to α -iron surfaces and on iron silicide surfaces studied by electron spectroscopy / B. Egert, G. Panzner // Phys. Rev. B. – 1984. – Vol. 29 № 4. – P. 2091–2101.
119. Cao, W. Quantification of strain through linear dichroism in the Si1S edge X-ray absorption spectra of strained $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ thin films / W. Cao, M. Masnadi, S. Eger, M. Martinson, Q.-F. Xiao, Y.-F. Hu, J.M. Varibeauc J.C. Woicik, A.P. Hitchcock, S.G. Urguhart // Appl. Surf. Sci. – 2013. – Vol. 265. – P. 358-362.
120. Якимов, А.И. Фотодиоды Ge/Si со встроенными слоями квантовых точек Ge для ближней инфракрасной области (1.3 – 1.5 мкм) / А.И. Якимов, А.В. Двуреченский, А.И. Никифоров, С.В. Чайковский, С.А. Тийс // ФТП. – 2003. – Т 37, вып. 11. – С. 1383-1388.
121. Воробьев, Л.Е. Фотоиндуцированное и равновесное поглощение света в квантовых точках Ge/Si / Л.Е. Воробьев, Д.А. Фирсов, В.А. Шалыгин, В.Ю. Паневин, А.Н. Софронов, А.И. Якимов, А.В. Двуреченский, А.А. Тонких, P. Werner // ФТП. – 2012. – Т 46, вып. 12. – С. 1566-1570.

122. Pchelyakov, O.P. Ge/Si heterostructures with coherent Ge quantum dots in silicon for applications in nanoelectronics / O.P. Pchelyakov, A.V. Dvurechensky, A.V. Latyshev, A.L. Aseev // *Semicond. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 26. – P. 014027(4).
123. Алферов, Ж.И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур / Ж.И. Алферов // *ФТП.* – 1998. – Т. 32, № 1. – С. 3-18.
124. Tao, Z. The studies of Ge quantum dots on strained Si_{0.7}Ge_{0.3} layer by photoluminescence and deep level transient spectroscopy / Z. Tao, N. Zhan, H. Yang, Y. Ling, Z. Zhong, F. Lu // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – . – Vol. 255, No.6. – P. 3548-3551.
125. Nikiforov, A.I. Ge and Ge_xSi_{1-x} islands formation on Ge_xSi_{1-x} solid solution surface / A.I. Nikiforov, V.A. Timofeev, S.A. Teys, A.K. Gutakovsky, O.P. Pchelyakov // *Thin Solid Films.* – 2012. – Vol. – 520. – P. 3319-3321.
126. Востоков, Н.В. Влияние предосаждения Si_{1-x}Ge_x слоя на рост SiGe/Si(001) самоформирующихся островков / Н.В. Востоков, Ю.Н. Дроздов, З.Ф. Красильник, Д.Н. Лобанов, А.В. Новиков, А.Н. Яблонский, M. Stoffel, U. Denker, O.G. Schmidt, O.M. Горбенко, И.П. Сошников // *ФТТ.* – 2005. – Т. 47, вып.1. – С. 29-32.
127. Aqua, J.-N. Growth and self-organization of SiGe nanostructure / J.-N. Aqua, I. Berbezier, L. Favre, T. Frish, A. Ronda // *Phys. Rep.* – 2013. – Vol. 522, Issue 2. – P. 59-189.
128. Пчеляков, О.П. Кремний германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства / О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер // *ФТП.* – 2000. – Т. 34, вып. 11. – С. 1281-1299.
129. Лифшиц, В.Г. Процессы на поверхности твердых тел / В.Г. Лифшиц, С.М. Репнинский. - Владивосток: Дальнаука. – 2003. – 704 с.
130. Ludeke, R. Low-energy-electron-loss spectroscopy of Ge surfaces / R. Ludeke, A. Кома. // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V. 13, №. 2. – P. 739-749.

131. Grünberg P. Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers / P. Grünberg, R. Scheiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – Vol. 57, № 19. – P. 2442–2445.
132. Toscano S. Exchange-coupling between ferromagnets through a non-metallic amorphous spacer-layer / S. Toscano, B. Briner, H. Hopster, M. Landolt // *J. Magn, Magn. Mater.* – 1992. – Vol. 114, № 1-2 – P. L6-L10.
133. Fullerton E.E. Non-oscillatory antiferromagnetic coupling in sputtered Fe/Si superlattices [Text] / E.E. Fullerton, J.E. Mattson, S.R. Lee, C.H. Sowers, Y.T. Huang, G. Felcher, S.D. Bader // *J. Magn, Magn. Mater.* – 1992. – Vol. 117, № 3. – L301-L 306.
134. Гомоюнова, М. В. Взаимодействие атомов железа с поверхностью Si(100)2x1 / М. В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Д.Е. Малыгин, С.М. Соловьев, Д.В. Вялых, С.Л. Молодцов // *ЖТФ.* – 2005. – Т. 75, вып. 9. – С. 106–110.
135. Alvarez J. Electronic structure of iron silicides grown on Si(100) determined by photoelectron spectroscopies / J. Alvarez, J.J. Hinarejos, E.G. Michel, G.R. Castro, R. Miranda // *Phys. Rev. B.* – 1992 – Vol. 45, № 4. – P. 14042-14050.
136. Kläsger R. Formation of a ferromagnetic silicide at Fe/Si(100) interface / R. Kläsger, C. Carbone, W. Eberhardt, C. Pampuch, O. Rader, T. Kachel, W. Gudat // *Phys. Rev. B.* – 1997. – Vol. 56, № 17. – P. 1081-1084.
137. Hong, S. Formation of epitaxial Fe_{3-x}Si_{1+x} (0≤x≤1) silicides on Si(111) / S. Hong, P. Wetzel, G. Gewinner, D. Bolmont, C. Pirri // *J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 78, No. 9. – P. 5404-5411.
138. Dekoster, J. Epitaxial growth of and silicide formation in Fe/FeSi multilayers / J. Dekoster, H. Bemelmans, S. Degroote, R. Moons, J. Verheyden, A. Vantomme, G. Langouche // *J. Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 81, No. 8. – P. 5349-5351.
139. Berling, D. Magnetic properties of epitaxial Fe(Si_{1-x}Fe_x) films grown on Si(111) / D. Berling, G. Gewinner, M.C. Hanf, K. Hricovini, S. Hong, B. Loegel,

- A. Mehdaoui, C. Pirri, M.H. Tuilier, P. Wetzel // *J. Magn. Mater.* – 1999. – Vol. 191, № 3. – 331-338.
140. Schleberger, M. Quantitative investigation of amorphous Fe/Ge and Fe/Si by inelastic peak shape analysis / M. Schleberger // *Surf Sci.* – 2000. – Vol. 445. – P. 71–79.
141. Schleberger, M. Amorphous Fe-Si and Fe-Ge nanostructures quantitatively analysed by x-ray-photoelectron spectroscopy / M. Schleberger, P. Walser, M. Hunziker, M. Landolt // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 60, № 20. – P. 14360–14365.
142. Gallego, J. M. The Fe/Si(100) interface / J. M. Gallego and R. Miranda // *J. Appl. Phys.* – 1991. – Vol. 69, № 3. – P. 1337–1383.
143. Gallego, J. M. Metallization-induced spontaneous silicide formation at room temperature: The Fe/Si case / J. M. Gallego, J.M. Garcia, J. Alvarez, R. Miranda // *Phys. Rev. B.* – 1992. – Vol. 63, № 20. – P. 13339–13344.
144. Zhu, Q-G. Formation of iron silicide thin films / Q-G. Zhu, H. Iwasaki, E. D. Williams, R.L. Park // *J. Appl. Phys.* – 1986. – Vol. 60. N. 7. – P. 2629-2631.
145. Weiß, W. Development of structural phases of iron silicide films on Si(111) studied by LEED, AES and STM / W. Weiß, M. Kutshera, U. Starke, M. Mozaffari, K. Reshoft, U. Kohler, K. Heinz // *Surf. Sci.* – 1997. – Vol. 377-379. P. 861-865.
146. Wallart X. Growth of ultrathin iron silicide films: Observation of the γ -FeSi₂ phase by electron spectroscopies / X. Wallart, J.P. Nys, C. Tetelin, // *Phys. Rev. B.* – 1994. – Vol. 49, No. 8. – P. 5714-5717.
147. Kataoka, K. Iron silicides grown by solid phase epitaxy on a Si(111) surface: Schematic phase diagram / K. Kataoka, K. Hattori, Y. Miyatake, H. Daimon // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 74, No. 15. – P. 155406(8).
148. Балашев, В.В. Исследование сверхтонких пленок силицида железа, выращенных твердофазной эпитаксией на поверхности Si(001) / В.В. Балашев, В.В. Коробцов, Т.А. Писаренко, Е.А. Чусовитин, К.Н. Галкин // *ФТТ.* – 2010. – Т. 52, вып. 2. – С. 370–376.

149. Maetani, K. Three-dimensional elongated island of iron silicide grown on Si(001) surfaces by solid phase epitaxy / K. Maetani, H. Nakano, K. Hattori, H. Daimon // J. Phys: Conf. Ser. – 2007. – Vol. 61. – P. 409-413.
150. Sirotti, F. Electron states of interface iron silicides on Si(111)7×7 / F. Sirotti, M. DeSantis, X. Jin, G. Rossi // Phys. Rev. B.– 1994. – Vol. 49, No. 16. – P. 11134-11143.
151. Wawro, A. Thermal reaction of iron with a Si(111) vicinal surface: Surface ordering and growth of CsCl-type iron silicide / A. Wawro, S. Suto, R. Czajka, A. Kasuya // Phys. Rev. B.– 2003. – Vol. 67, No. 19. – P. 195401(10).
152. Suemasu, T. Epitaxial growth of semiconducting h-FeSi₂ and its application to light-emitting diodes / T. Suemasu, K. Takakura, Cheng Li, Y. Ozawa, Y. Kumagai, F. Hasegawa // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. – 461. – P. 209-218.
153. Yamamoto, H. Nanoscopic observation of structural and compositional changes for β-FeSi₂ thin film formation processes / H. Yamamoto, K. Yamaguchi, K. Hojou // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. – 461. – P. 99-105.
154. Wang, L. Reactive deposition epitaxial growth of β-FeSi₂ film on Si(111): In situ observation by reflective high energy electron diffraction / L. Wang, Ch. Lin, Q. Shen, X. Lin, R. Ni, Sh. Zou // Appl. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 66, №. 25. – P. 3453-3455.
155. Mahan J.E. Epitaxial films of semiconducting FeSi₂ on (001) silicon / J.E. Mahan, K.M. Geib, G.Y. Robinson, R.G. Long, Y. Highua, G. Bai, M.-A. Nicolet, M. Nathan // Appl. Phys. Lett. – 1990. – Vol. 56, №. 21. – P. 2126-2128.
156. Chen X. Characterization of FeSi_x film by codeposition on □-FeSi₂ template / X. Chen, L. Wang, Q. Shen, R. Ni, Ch. Lin // Appl. Phys. Lett. – 1996. – Vol. 68, No. 20. – P. 2858-2860.
157. Cheng, L. Room-temperature electroluminescence of a Si-based p-i-n diode with β-FeSi₂ particles embedded in the intrinsic silicon / L. Cheng, T. Suemasu, F. Hasegawa // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 97, № 4. – P. 043529(3).

158. Гомоюнова, М. В. Формирование сверхтонких слоев силицидов железа на поверхности монокристаллического кремния / М. В. Гомоюнова, Д. Е. Малыгин, И. И. Пронин // ФТТ. – 2006. – Т. 48, вып. 10. – С. 1898–1902.
159. Плюснин, Н. И. Влияние мощности, переносимой атомарным пучком, на формирование границы раздела Fe/Si(111)7X7 / Н. И. Плюснин, В.М. Ильященко, С.В. Крылов, С.А. Китань // Письма ЖТФ. – 2007. – Т. 33, вып. 11. – С. 79–85.
160. Fullerton, E.E. Structural refinement of superlattices from x-ray diffraction / E.E. Fullerton, I.K. Schuller, H. Vanderstraeten, Y. Bruynserade // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 45, No. 16. – P. 9292-9310.
161. Rafaja, D. X-ray reflectivity of multilayers with non-continuous multilayers / D. Rafaja, H. Fuess, D. Šimek, J. Kub, J. Zweck, J. Vacinova, V. Valvoda // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – Vol. 14, No.21. – P. 5303-5314.
162. Гомоюнова, М.В. Фотоэлектронная спектроскопия остовных уровней атомов поверхности кремния: Обзор / М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин // ЖТФ. – 2004. – Т. 74, В. 10. – С. 1-34.
163. Murooka, Y. Electron Energy-Loss Spectroscopy of Carbon Films Prepared by Electron-Cyclotron-Resonance Plasma Sputtering / Y. Murooka, Tanaka, N. Hirono, S. Hibino, M. // Matter. Trans. – 2002. – Vol. 43, No. 8. – P. 2092-2096.
164. Calliari, L. Plasmon peak inhomogeneous broadening in reflection electron energy loss spectroscopy from carbon materials // L. Calliari, S. Fanchenkob, M. Filippi // Surf. Interface Anal. – 2008. – Vol. 40. –P. 814-817.
165. Hojou, K. EELS analysis of SiC crystals under hydrogen and helium dual-ion beam irradiation // K. Hojou, S. Furuno, K.N. Kushita, N. Sasajima, K. Izui // // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. – 1996. – Vol. B141. – P. 148-153.
166. QUASES-Simple-backgrounds: Peak intensity determination using different backgrounds. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.quases.com>.
167. Werner, W.S.M. The three-step model in electron spectroscopy revisited I Angular distribution of Auger electron emission from non-crystalline Al, Si and Cu

- surfaces / W.S.M. Werner, H. Tratnik, J. Brenner, H. Stori // Surf. Sci. –2001. – 495. –P. 107-119.
168. Werner, W.S.M. Measurement of the surface excitation probability of medium energy electrons reflected from Si, Ni, Ge and Ag surfaces / W.S.M. Werner, L.Kover, S.Egri, J. Toth, D. Varga // Surf. Sci. – 2005. – Vol. 585. – P.85-94.
169. Kwei, C.M. Surface excitation parameter for electron crossing the AlN surface / C.M. Kwei, Y.H. Tu, C.J. Tung // Vacuum. – 2008. –Vol. – 82. – P. 197-200.
170. Zemek, J. Surface excitation effects in elastic peak electron spectroscopy / J. Zemek, P. Jiricek, B. Lesiak, A. Jablonski // Surf. Sci. – 2003. – Vol. 531. – P. L335-L339.
171. Zemek, J. Surface excitations in electron backscattering from silicon surfaces // J. Zemek, P. Jiricek, B. Lesiak, A. Jablonski // Surf. Sci. – 2004. – Vol. 562. – P. 92-100.
172. Tu, Y.H. Angular and energy dependences of the surface excitation parameter for semiconducting III-V compounds // Y.H. Tu, C.M. Kwei, C.J. Tung // Surf. Sci. – 2007. – Vol. 601. – P. 865-870.
173. Kwei, C.M. Angular and energy dependences of the surface excitation parameter for electron crossing a solid surface / C.M. Kwei, Y.C. Li, C.J. Tung // Surf. Sci. – 2006. –Vol. 600. – P. 3690-3694.
174. Gergely, G. Surface excitation correction of the inelastic mean free path in selected conducting polymers / G. Gergely, M. Menyhard, G.T. Orosz, B. Lesiak, A. Kosinski, A. Jablonski, R. Nowakowski, J. Toth, D. Varga // Appl. Surf. Sci. – 2006. – Vol. 252. – P. 4982-4989.
175. Gergely, G. Surface excitation effects in electron spectroscopy / G. Gergely, M. Menyhard, S. Gurban, A. Sulyok, J. Toth, D. Varga, S. Tougaard // Solid State Ion. – 2001. – Vol. 141-142. – P. 47-51.
176. Gergely, G. Elastic backscattering of electrons: determination of physical parameters of electron transport processes by elastic peak spectroscopy / G. Gergely // Progr. Surf. Sci. – 2002. – Vol. – 71. – P. 31-88.

177. Orosz, G.T. Experimental determination of electron inelastic scattering cross-sections in Si, Ge and III-V semiconductors / G.T. Orosz, G. Gergely, S. Gurban, M. Menyhard, J. Toth, D. Varga, S. Tougaard // *Vacuum*. – 2003. – Vol. 71. – P. 147-152.
178. Sakisaka, Y. Electron-energy-loss-spectroscopy study of oxygen chemisorption and initial oxidation of Fe(100) / Y. Sakisaka, T. Myano, M. Onchi // *Phys. Rev. B*. – 1984. – Vol. 30. – P. 6849-6855.
179. Colliex, C. Electron-energy-loss-spectroscopy near-edge fine structures in the iron-oxygen system / C. Colliex, T. Manoubi, C. Ortis // *Phys. Rev. B*. – 1991. – Vol. 44. – P. 11402-11411.
180. Colavita, E. Single-particle and collective excitations in ferromagnetic iron from electron-energy-loss spectroscopy / E. Colavita, M. de Crescenzi, L. Papagno, R. Scarmozzino, L. S. Caputi, R. Rosei, E. Tosatti // *Phys. Rev.* – 1992. – Vol. 25. – P. 2490-2502.
181. Murarka, Sh. Silicide thin films and their applications in microelectronics / Sh. Murarka // *Intermetallics*. – 1995. – Vol. 3, No. 3. – P. 173-186.
182. Ohtsu, N. Dependence of core-level XPS spectra on iron silicide phase / N. Ohtsu, M. Oku, K. Satoh, K. Wagatsuma // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – Vol. 264. – P. 219-224.
183. Lange, H. Electronic Properties of Semiconducting Silicides / H. Lange // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 1997. – Vol. 201. – No.1. – P. 3-65.
184. Dusausoy, Y. Structure Cristalline du Disiliciure de Fer, FeSi₂β / Y. Dusausoy, J. Protas, R. Wandji, and B. Roques // *Acta Cryst. B*. – 1971. – Vol. 27, No.6. – P. 1209-1218.
185. Самсонов, Г.В. Силициды / Г.В. Самсонов, Л.В. Дверин, Б.М. Рудь. М.: Мир, 1979. – 272 с.
186. Mattheiss, L.F. Band structure and semiconducting properties of FeSi / L.F. Mattheiss, D.R. Hamann // *Phys. Rev B*. – 1993. – Vol. 47, No. 20. – P. 13114-13119.

187. Шабанова, И.Н. Электронная структура кристаллических FeSi и FeGe / И.Н. Шабанова, В.И. Кормилец, Л.Д. Загребин, Н.С. Теребова // Журн. структ. химии. – 1998. – Том 39, №6. – С. 1098-1102.
188. Hafner, J. Structure and stability of the low-index surfaces of Fe₃Si: Ab initio density functional investigations / J. Hafner, D Spicak // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 75, No. 19. – P. 195411-10.
189. . Kolel-Veetil, M.K. Organometallic Routes into the Nanorealms of Binary Fe-Si Phases // M.K. Kolel-Veetil, T.M. Keller // Materials. – 2010. –Vol.3, No. 2. – 1049-1088.
190. Novet, T. New Synthetic Approach to Extended Solids: Selective Synthesis of Iron Silicides via the Amorphous State / T. Novet, D.C. Johnson // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – Vol. 113, No. 9. – P. 3398-3403.
191. Pauling, L. The Nature of the Bonds in the Iron Silicide FeSi and Related Crystals / L. Pauling, A.M. Soldate // Acta Cryst. – 1948. – Vol. 1, No. 4. – P. 212-216.
192. Sawatzky, E. Magnetic and magneto-optical properties of sputtered Fe₅Si₃ films / E. Sawatzky // IEEE Trans. Magn. – 1971. – Vol. 7, No.3. – P. 374–376.
193. Seo, K. Room Temperature Ferromagnetism in Single-Crystalline Fe₅Si₃ Nanowires / K. Seo, S. Lee, Y. Jo, M.-H. Yung, J. Kim, D.G. Churchill, B. Kim // J. Phys. Chem. C. – 2009. – Vol. 113, No. 17. – P. 6902-6905.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

- A1. Александрова, Г.А. Количественный анализ в спектроскопии характеристических потерь энергии электронов при термообработке Si (111) / Г.А. Александрова, А.С. Паршин // Вестник Сибирской аэрокосмической академии им. академика М.Ф. Решетнева. – 2001. – вып. 2. – С.15-22.
- A2. Александрова, Г.А. Моделирование спектров характеристических потерь энергии электронов кремниевых пластин с различным содержанием на поверхности углеродосодержащих примесей / Александрова Г.А., Паршин А.С. // Вестник Красноярского государственного университета. – 2004. – № 5. – С.111-118.
- A3. Варнаков, С.Н. Автоматизация технологического оборудования для получения многослойных наноструктур в сверхвысоком вакууме / С.Н. Варнаков, А.А. Лепешев., С.Г. Овчинников. А.С. Паршин, М.М. Коршунов, П. Неворал // Приборы и техника эксперимента. – 2004. – № 6. – С. 125-129.
- A4. Варнаков, С.Н. Структурные и магнитные характеристики однослойных и многослойных пленок Fe/Si, полученных термическим испарением в сверхвысоком вакууме / С.Н. Варнаков, А.С. Паршин, С.Г. Овчинников, D. Rafaja, L. Kalvoda, А.Д. Балаев, С.В. Комогорцев // Письма ЖТФ. – 2005. – Т. 31, вып. 22. – С. 1-8.
- A5. Parshin A.S. Characterization of Si/Fe Multilayers by Electron Spectroscopy and Small-Anglt X-ray Scattering / A.S. Parshin, S.N. Varnakov, A.A. Lepeshev, D. Rafaja, L. Kalvoda, S.G. Ovchinnikov // The Physics of Metalls and Metallography. – 2006. – Vol. 101, Suppl. 1. – P. S78-S80.
- A6. Паршин, А.С. Влияние поверхностных возбуждений на спектр потерь энергии отраженных электронов в кремнии / А.С. Паршин.

- Г.А. Александрова, А.В. Зюганова // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – № 6. – С. 32-37.
- А7. Паршин, А.С. Исследование магнитных слоистых наноструктур Fe/Si методом спектроскопии потерь энергии отраженных электронов / А.С. Паршин, Г.А. Александрова, С.Н. Варнаков, С.А. Куценков, С.Г. Овчинников // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – № 8. – С. – 33-36.
- А8. Паршин, А.С. Спектроскопия характеристических потерь энергии отраженных электронов в тонких пленках системы Fe_xSi_{1-x} / А.С. Паршин, Г.А. Александрова, А.Е. Долбак, О.П. Пчеляков, Б.З. Ольшанецкий, С.Г. Овчинников, С.А. Куценков // Письма в журнал технической физики. – 2008. – Т. 34, Вып. 9. – С. 41-48.
- А9. Александрова Г.А. Изучение механизмов формирования структур железа на поверхности кремния при различных технологических условиях методом атомно-силовой микроскопии / Г.А. Александрова, О.П. Вайтузин, Е.П. Березицкая., А.С. Паршин, С.Н. Варнаков, С.Г. Овчинников // Вестник Сибирского Государственного Аэрокосмического университета имени академика М.Ф. Решетнева. – 2009. – № 4(25). – С. 125-129.
- А10. Куценков С.А. Компьютерное моделирование сечения неупругого рассеяния электронов в трехслойных структурах типа «пленка-интерфейс-подложка» / С.А. Куценков, А.С. Паршин, Г.А. Александрова, С.А. Ходенков // Вестник Сибирского Государственного Аэрокосмического университета имени академика М.Ф. Решетнева. – 2009. – № 4(25). – С. 129-134.
- А11. Паршин А.С. Спектроскопия потерь энергии отраженных электронов и сечение неупругого рассеяния в анализе слоистых структур системы Fe-Si / А.С. Паршин, Г.А. Александрова, С.Н. Варнаков, С.Г. Овчинников // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50, №3. – С. 451-455.
- А12. Паршин А.С. Новые возможности количественного анализа в спектроскопии потерь энергии отраженных электронов структур Fe/Si /

- А.С. Паршин, С.А. Кущенко, Г.А. Александрова, С.Г. Овчинников // Журнал технической физики. – 2011. –Т. 81, Вып. 5. – С. 69-74.
- A13. Паршин А.С. Спектроскопия сечения неупругого рассеяния электронов в слоистых системах $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ / А.С. Паршин, С.А. Кущенко, О.П. Пчеляков, Ю.Л. Михлин, Т. Хасанов // Автометрия. – 2012. –Т. 48, № 4. – С. 88-92.
- A14. Паршин А.С. Спектроскопия характеристических потерь энергии отраженных электронов в композитных структурах $\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x}$ / А.С. Паршин, О.П. Пчеляков, А.Е. Долбак, Б.З. Ольшанецкий // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 6. – С. – 5-9.
- A15. Паршин, А.С. Спектроскопия сечения неупругого рассеяния электронов наногетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ / А.С. Паршин, Е.П. Пьяновская, О.П. Пчеляков, Ю.Л. Михлин, А.И. Никифоров, В.А. Тимофеев, М.Ю. Есин // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т.48, Вып. 2. – С. 237-241.
- A16. Игуменов А.Ю. Расчет вероятности генерации поверхностных возбуждений электронами, отраженными от поверхности Si / А.Ю. Игуменов, А.С. Паршин, Ю.Л. Михлин, О.П. Пчеляков, А.И. Никифоров, В.А. Тимофеев // Вестник Сибирского Государственного Аэрокосмического университета имени академика М.Ф. Решетнева. – 2014. – № 4(56). – С. 230-235.
- A17. Паршин А.С. Моделирование сечения неупругого рассеяния электронов в слоистых структурах на основе диэлектрических функций и экспериментальных спектров пленки и подложки / А.С. Паршин, С.А. Кущенко, О.П. Пчеляков, Ю.Л. Михлин // Автометрия. – 2015. –Том 51. – № 4. – С. 114-120.
- A18. Паршин А.С. Тонкая структура спектров сечения неупругого рассеяния электронов и поверхностный параметр Si / А.С. Паршин, А.Ю. Игуменов, Ю.Л. Михлин, О.П. Пчеляков, А.И. Никифоров, В.А. Тимофеев // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т.49, Вып. 4. – С. 435-439.

- A19. Паршин А.С. Послойный анализ методом спектроскопии сечения неупругого рассеяния электронов распределения диоксида кремния по толщине в структуре SiO₂/Si(111) // А.С. Паршин, С.А. Куценков, О.П. Пчеляков, Ю.Л. Михлин // Физика и техника полупроводников. – 2016. – Т.50, Вып. 3. – С. 435-439.
- A20. Паршин А.С. Сравнительный анализ спектров характеристических потерь энергии электронов и спектров сечения неупругого рассеяния в Fe / А.С. Паршин, А.Ю. Игуменов, Ю.Л. Михлин, О.П. Пчеляков, В.С. Жигалов // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58, Вып. 5. – С. 881-887.
- A21. Parshin, A. S. Fine structure of inelastic electron scattering cross-section spectra for Mn / A. S. Parshin, A. Yu. Igumenov, Yu. L. Mikhlin, O. P. Pchelyakov, V.S. Zhigalov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 122. – № 1. – P. 012025(7).
- A22. Паршин А.С. Исследование дисилицида железа методами электронной спектроскопии / А.С. Паршин, А.Ю. Игуменов, Ю.Л. Михлин, О.П. Пчеляков, В.С. Жигалов // Журнал технической физики. – 2016. –Т. 86, Вып. 9. – С. 136-140.
- A23. Паршин А.С. Спектроскопия потерь энергии отраженных электронов моносилицида железа / А. С. Паршин, А. Ю. Игуменов, Ю. Л. Михлин, О. П. Пчеляков, В. С. Жигалов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 10. – С. 82-86.

Свидетельство о регистрации программы

- A24. Паршин, А.С. Расчет сечения неупругого рассеяния электронов в слоистых структурах из диэлектрических функций материалов слоев (MLCS) / А.С. Паршин, Г.А. Александрова, С.А. Куценков. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010611254 от 12 февраля 2010.

Учебное пособие

- A25. Паршин А.С. Электронная спектроскопия поверхности твердых тел: учеб. пособие / А.С. Паршин: Сиб. гос. аэрокосмич. ун-т. – Красноярск, 2014. – 224 с.

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИЙ

- A26. Александрова, Г.А. Влияние неупругого рассеяния электронов на количественные характеристики спектра характеристических потерь энергии электронов кремниевых подложек / Г.А. Александрова, А.С. Паршин // Сборник трудов XIX международной школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники». – М.: МГУ, 2004. – С. 532-534.
- A27. Паршин А.С. Исследование многослойных структур Fe/Si, полученных испарением в сверхвысоком вакууме, методами электронной спектроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния / А.С. Паршин, С.Н. Варнаков, А.А. Лепешев, D. Rafaja, L. Kalvoda, С.Г. Овчинников // Сборник трудов XIX международной школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники». – М.: МГУ, 2004. – С. 535-537.
- A28. Александрова Г.А. Компьютерное моделирование спектров потерь энергии отраженных электронов композиционных сред / Г.А. Александрова, А.С. Паршин, С.А. Куценков // Сборник трудов XX международной школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники». – М.: МГУ, 2006. – С. 1080-1082.
- A29. Паршин А.С. Моделирование сечения неупругого рассеяния отраженных электронов в системе пленка-подложка из диэлектрической теории / А.С. Паршин, С.А. Куценков, Г.А. Александрова // Сборник трудов XXI Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ-21). – М.: МГУ, 2009. – С. 83-85.

- A30. Parshin A.S. Characterization of Si/Fe multilayers by electron spectroscopy and small-angle X-ray scattering / A.S. Parshin, S.N. Varnakov, A.A. Lepeshev, D. Rafaja, L. Kalvoda, S.G. Ovchinnikov // Euro-Asian Symposiums “Trends in MAGnetism” EASTMAG-2004, Abstract book, Krasnoyarsk, 2004. – P. 318.
- A31. Parshin A.S. Reflection electron energy loss spectroscopy and cross section for inelastic scattering of electrons in nanostructures of Fe/Si(001) grown by reactive deposition epitaxy . A.S. Parshin, G.A. Alexandrova, S.A. Kuschenkov, S.N. Varnakov, S.G. Ovchinnikov // IV Euro-Asian Symposiums “Trends in MAGnetism” Nanospintronics, EASTMAG-2010, Abstract, Ekaterinburg, 2010. – P. 195.
- A32. Паршин, А.С. Контроль методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов малых количеств углеродосодержащих примесей на кремниевых подложках / А.С. Паршин, Г.А. Александрова // Тезисы докладов Совещания «Кремний-2004». – Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 2004. – С. 223.
- A33. Паршин, А.С. Исследование интерфейса мультислоев Fe/Si методом спектроскопии потерь энергии отраженных электронов / А.С. Паршин, Г.А. Александрова, С.Н. Варнаков, С.А. Куценков, С.Г. Овчинников // Тезисы докладов III Российского совещания по росту кристаллов и пленок кремния и исследованию их физических свойств и структуры «Кремний-2006». – Красноярск: 2006. – С.107.
- A34. Паршин А.С., Малоугловое рентгеновское рассеяние и магнитные свойства многослойных структур Fe/Si /А.С. Паршин, С.Н.Варнаков, С.Г. Овчинников, D. Rafaja, L. Kalvova, А.Д. Балаев, С.В.Комогорцев // Тезисы докладов III Международной конференции “Фундаментальные проблемы физики”, Казань, 2005. – С.59.
- A35. Александрова, Г.А. Влияние поверхностных возбуждений на спектр неупругорассеянных электронов кремния / Г.А. Александрова, А.В. Зюганова, А.С. Паршин // Тезисы докладов VII Российской

- конференции по физике полупроводников. – Москва: Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН. 2005. – С. 316.
- A36. Паршин А.С. Количественный анализ полупроводниковых материалов методом спектроскопии потерь энергии отраженных электронов / А.С. Паршин, А.Ю. Игуменов, С.А. Куценков // Тезисы докладов XII Российской конференции по физике полупроводников. – Ершово, 2015. – С. 169.
- A37. Паршин, А.С. Исследование магнитных слоистых наноструктур Fe/Si методом спектроскопии потерь энергии отраженных электронов / А.С. Паршин, Г.А. Александрова, С.Н. Варнаков, С.А. Куценков, С.Г. Овчинников // Материалы X Симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника». – Нижний Новгород: 2006. –Т.2. – С. 279-280.
- A38. Паршин А.С. Количественный анализ полупроводниковых и магнитных наноструктур в спектроскопии сечения неупругого рассеяния электронов / А.С. Паршин // Труды XV международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника». – Нижний Новгород: 2006. –Т.1. – С. 131-132.
- A39. Паршин А.С. Моделирование сечения неупругого рассеяния электронов на основе теории диэлектрического отклика в образцах системы кремний/углерод // А.С. Паршин, Г.А. Александрова, С.А. Куценков, // Материалы X Международной научной конференции "Решетневские чтения" Красноярск, 2006. - С. 181.
- A40. Куценков С.А. Компьютерное моделирование сечения неупругого рассеяния электронов в трехслойных структурах типа "пленка-интерфейс-подложка" / С.А. Куценков, А.С. Паршин, Г.А. Александрова // Материалы XIII Международной научной конференции "Решетневские чтения". – Красноярск. – 2009. – Ч. 2. – С. 681-682.
- A41. Игуменов А.Ю. Новый метод оценки влияния поверхностных возбуждений в спектроскопии сечения неупругого рассеяния электронов / А.Ю. Игуменов, А.С. Паршин, Ю.Л. Михлин, О.П. Пчеляков, А.И. Никифоров, В.А. Тимофеев // Материалы XVIII Международной

- научной конференции "Решетневские чтения". – Красноярск. – 2014. – Ч. 1. – С. 469-471.
- A42. Игуменов А.Ю. Исследование силицида FeSi методами электронной спектроскопии / А.Ю. Игуменов, А.С. Паршин, Ю.Л. Михлин, О.П. Пчеляков, В.С. Жигалов, С.А. Кущенко // Материалы XIX Международной научной конференции "Решетневские чтения". – Красноярск. – 2015. – Ч. 1. – С. 525-527.
- A43. Игуменов А.Ю. Спектроскопия потерь энергии отраженных электронов в структурах на основе кремния и переходных металлов / А.Ю. Игуменов, А.С. Паршин, Ю.Л. Михлин, О.П. Пчеляков, В.С. Жигалов // Материалы XX Международной научной конференции "Решетневские чтения". – Красноярск. – 2016. – Ч. 1. – С. 601-603.
- A44. Parshin, A.S. Reflection electron energy loss spectra and inelastic electron scattering cross sections for Fe_xSi_{1-x} / A.S. Parshin, G.A. Alexandrova, A.E. Dolbak, O.P. Pchelyakov, B.Z. Olshanetsky, S.G. Ovchinnikov // International Conference "Functional Materials" (ICFM' 2007): Abstracts. – Ukraine, Crimea: Partenit, 2007. – P. 76.
- A45. Parshin, A.S. Inelastic electron scattering cross section spectroscopy of SiO₂/Si structures / A.S. Parshin, S.A. Kushenkov, Yu.L. Mikhlin, O.P. Pchelyakov, T. Hasanov // International Conference "Functional Materials" (ICFM' 2007): Abstracts. – Ukraine, Crimea: Partenit, 2011. – P. 360.
- A46. Parshin, A.S. Reflection electron energy loss spectroscopy of $GexSi_{1-x}$ structures / A.S. Parshin, E.P. Ruanovskaya, Yu.L. Mikhlin, O.P. Pchelyakov, A.I. Nikiforov, V.A. Timofeev, M.Yu. Esin // International Conference "Functional Materials" (ICFM' 2013): Abstracts. – Ukraine, Crimea: Partenit, 2013. – P. 484.
- A47. Parshin, A.S. Modeling of inelastic electron scattering cross section in layered nanostructures / A.S. Parshin, S.A. Kushenkov, G.A. Alexandrova // Physics of Electronic Materials: 3rd International Conference proceedings, Kaluga, Russia,

- October 1-4, 2008. Volume 1 (Ed. K.G.Nikiforov). – Kaluga: KSPU Press. – 2008. – P. 231-234.
- A48. Parshin, A.S. Reflection electron energy loss spectra and inelastic electron scattering cross sections for Fe/Si magnetic layered nanostructures / A.S. Parshin, G.A. Alexandrova, S.G. Ovchinnikov, S.N. Varnakov // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM), 20-25 June 2008, Moscow, Book of Abstracts, Moscow 2008. –P. 307-308.
- A49. Parshin A.S. Application of inelastic electron scattering cross sections for quantitative analysis // A.S. Parshin, S.A. Kushenkov, G.A. Alexandrova, A.E. Dolbak, O.P. Pchelyakov, B.Z. Olshanetsky, S.G. Ovchinnikov // Workshop "Trend in nanomechanics and nanoeoengineering": Book of abstracts, August 24-28. - Krasnoyarsk: SFU. - 2009. - P. 20-21.
- A50. Паршин А.С. Контроль строения слоистых наноструктур методом спектроскопии сечения неупругого рассеяния отраженных электронов // А.С. Паршин, С.А. Кущенко, Ю.Л. Михлин, О.П. Пчеляков, Т. Хасанов // II Международный симпозиум «Нанотехнологии, энергетика и космос» . - г. Черногловка. - 2011. – С. 37.
- A51. Parshin, A.S. Opportunities for characterization of Ge/Si nanostructures by reflection electron energy loss spectroscopy / A.S. Parshin, E.P. Ryanovskaya, O.P. Pchelyakov, Yu.L. Mikhlin, A.I. Nikiforov, V.A. Timofeev, M.Yu. Esin // Abstracts of the Third International Symposium on Nanotechnology, Energy and Space. – Almaty, 2013. – P. 77-78.
- A52. Игуменов, А. Ю. Тонкая структура спектров сечения неупругого рассеяния электронов Si / А. Ю. Игуменов, А. С. Паршин, Ю. Л. Михлин, О. П. Пчеляков, А. И. Никифоров, В. А. Тимофеев // Тез. докл. Научной конференции по актуальным проблемам физики полупроводниковых структур. Новосибирск. – 2014. – С. 30.
- A53. Игуменов, А. Ю. Тонкая структура спектров сечения неупругого рассеяния электронов Si и Fe / А. Ю. Игуменов, А. С. Паршин, Ю. Л. Михлин, О. П. Пчеляков, А. И. Никифоров, В. А. Тимофеев, В.С. Жигалов // Наука и

- образование в XXI веке: Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции: в 5 частях. Часть I. М.: «АР-Консалт». – 2015. – Ч. I. – С. 23-25.
- A54. Игуменов, А. Ю. Электронная спектроскопия дисилицида железа / А. Ю. Игуменов, А. С. Паршин, Ю. Л. Михлин, О. П. Пчеляков, В. С. Жигалов // Тезисы докладов российской конференции по актуальным проблемам полупроводниковой фотоэлектроники (с участием иностранных ученых) «Фотоника 2015». Новосибирск. – 2015. – С. 97.
- A55. Игуменов, А. Ю. Тонкая структура спектров сечения неупругого рассеяния электронов силицидов железа / А. Ю. Игуменов, А. С. Паршин, Ю. Л. Михлин, О. П. Пчеляков, В. С. Жигалов // Аморфные и микрокристаллические полупроводники : сборник трудов Международной конференции. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2016. – С. 147-148.
- A56. Игуменов, А. Ю. Спектроскопия потерь энергии отраженных электронов в многослойной структуре Si/Fe/Si(100) / А. Ю. Игуменов, А. С. Паршин, Ю. Л. Михлин, О. П. Пчеляков, А. Е. Долбак // Тезисы XI Конференции и X Школы молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе. – Кремний-2016, Новосибирск 2016. – С. 12-15.