

На правах рукописи

АЛЕКСАНДРОВА ГАЛИНА АЛЕКСЕЕВНА

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ В СПЕКТРОСКОПИИ ПОТЕРЬ  
ЭНЕРГИИ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В КРЕМНИИ  
И ЖЕЛЕЗО-КРЕМНИЕВЫХ СТРУКТУРАХ**

Специальность 01.04.01 – приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Красноярск 2008

Работа выполнена на кафедре технической физики Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М.Ф. Решетнева (г. Красноярск)

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,  
доцент Паршин А.С.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Логинов Ю.Ю.

доктор физико-математических наук,  
доцент Фролов Г.И.

Ведущая организация: Институт неорганической химии  
им. А.В. Николаева СО РАН  
(г. Новосибирск)

Защита состоится “17” *октября* 2008 г. в *14-30* часов

На заседании диссертационного совета Д 003.055.01 по защите диссертаций в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН по адресу: 660036, Красноярск, Академгородок, Институт физики.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН

Автореферат разослан “\_\_\_” \_\_\_\_\_ 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
профессор,  
доктор физико-математических наук

Втюрин А.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время в связи с развитием микро- и нанотехнологии наблюдается повышенный интерес к поверхности и ее свойствам, так как именно от состояния поверхности зависит качество приборов и устройств. Неустойчивость свойств поверхности, их неконтролируемые изменения с температурой и под влиянием окружающей среды приводят к нестабильной работе, а часто и к выходу приборов из строя. Поэтому к качеству и чистоте применяемых материалов предъявляются повышенные требования. Получение таких материалов и контроль их качества стали возможными благодаря сочетанию целого ряда факторов, таких как прогресс сверхвысоковакуумной техники, развитие методов исследования, чувствительных к составу и структуре внешней поверхности твердых тел, появление быстродействующих компьютеров.

Для удовлетворения технологических потребностей постоянно создаются новые методики и приборы, однако, принципы их действия сводятся к нескольким фундаментальным процессам, которые управляют взаимодействием частиц и излучений с веществом. Идентификация элементов осуществляется по энергии испускаемого излучения, а атомная концентрация определяется по его интенсивности. Широкое распространение для анализа поверхности получили методы электронной спектроскопии [1], которые обладают высокой поверхностной чувствительностью (0,5 – 3 нм) и достаточно легко реализуются на практике. Поверхностная чувствительность этих методов является следствием небольшой средней длины свободного неупругого пробега электронов в твердых телах, по порядку величины составляющей несколько атомных расстояний для средних энергий электронов.

В настоящее время для количественного элементного анализа поверхности традиционно используется метод коэффициентов элементной чувствительности в электронной спектроскопии (ЭОС) и фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС). В ЭОС энергия регистрируемых электронов, определяющая длину неупругого свободного пробега, а, следовательно, и глубину анализируемого слоя, фиксирована, что не всегда приемлемо, если нужно провести исследования более тонких слоев поверхности. В связи с этим поиск методик достоверных количественных оценок атомных концентраций элементов на поверхности твердого тела при сравнительно низких значениях энергии эмитированных электронов является актуальной задачей.

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), которая также относится к методам электронной спектроскопии, позволяет проводить исследования поверхности при энергии первичных электронов 100 ... 1000 эВ.

В методе СХПЭЭ исследуются неупруго рассеянные электроны, испытавшие дискретные потери энергии при отражении от поверхности

твердого тела или после прохождения тонкой пленки вещества. В этом случае потери энергии связаны, в основном, с возбуждением в исследуемом образце объемных и поверхностных плазменных колебаний. Для чистой поверхности кристалла положение плазменных пиков на электронном спектре является характеристикой вещества, что позволяет идентифицировать отдельные элементы. При наличии примесных атомов на поверхности наблюдается изменение положений пиков плазменных потерь и сильное ослабление интенсивности пиков поверхностных плазмонов. Эта особенность спектров позволяет по эволюции интенсивностей и положений пиков плазмонов характеризовать состав поверхности, а путем варьирования энергии первичных электронов исследовать глубокий профиль концентраций элементов.

В связи с высокой поверхностной чувствительностью методов электронной спектроскопии для точной количественной интерпретации электронных спектров необходимо детальное понимание эффекта поверхностных возбуждений, возникающего при прохождении электроном поверхности твердого тела. Поверхностные возбуждения приводят к уменьшению интенсивности упругого пика. Сравнение теоретических и экспериментальных спектров энергетических потерь электронов в различных материалах также подчеркивает необходимость включения эффектов поверхностных возбуждений для интерпретации отклонений между теорией и экспериментом.

Среди материалов, широко используемых в современных устройствах микроэлектроники, особая роль отводится кремнию и материалам на его основе. Кремний находит применение в качестве подложек для эпитаксиального роста тонких магнитных пленок, магнитных мультислоев и полупроводниковых сверхрешеток. Среди материалов на основе кремния следует выделить структуры системы Fe-Si, которые являются перспективными материалами в области спинтроники. И хотя до настоящего времени на разработку технологии изготовления чистого кремния и полупроводниковых приборов на его основе затрачено много сил и средств, поиск методик достоверных количественных оценок атомных концентраций элементов на поверхности кремния и композитных структур, включающих кремний (в частности Fe-Si), остается актуальным.

**Цели и задачи работы.** Целью работы является разработка методик количественного анализа в спектроскопии потерь энергии отраженных электронов.

Для ее достижения в диссертации были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать спектры потерь энергии отраженных электронов на разных стадиях термической очистки поверхности кремния. Используя аппроксимацию спектров отдельными пиками гауссовой формы, исследовать зависимость характеристик получаемых пиков от относительной концентрации атомов углерода и кремния на поверхности. Проанализировать возможность количественных оценок атомных

концентраций углерода и кремния по спектрам потерь.

2. Изучить влияние поверхностных возбуждений на спектры потерь энергии отраженных электронов в кремнии.

3. Исследовать спектры потерь энергии отраженных электронов однородной системы Fe-Si с разным содержанием компонентов. Определить сечение неупругого рассеяния электронов из этих спектров.

4. Проанализировать зависимость сечения неупругого рассеяния от концентрации Fe и Si и возможность количественных оценок атомных концентраций этих элементов по экспериментальным зависимостям сечений неупругого рассеяния.

5. Проанализировать возможность применения методики количественного анализа однородных железо-кремниевых образцов к исследованию спектров слоистых структур Fe-Si с различной толщиной верхнего слоя.

**Научная новизна.** В работе предложены новые методы количественного анализа в спектроскопии потерь энергии отраженных электронов: метод, связанный с разложением спектров на отдельные пики гауссовой формы, и метод, основанный на определении из экспериментальных спектров произведения средней длины неупругого свободного пробега  $\lambda$  на поперечное сечение неупругого рассеяния электронов  $K$  в твердом теле.

Проведено комплексное исследование спектров потерь энергии отраженных электронов монокристаллического кремниевого образца с различным содержанием углеродосодержащих примесей на поверхности. На основании анализа результатов аппроксимации спектров потерь гауссовыми пиками впервые показана возможность количественного анализа по спектрам потерь энергии отраженных электронов посредством введения для них коэффициентов элементной чувствительности, используя в качестве интенсивностей сигнала площади соответствующих плазмонов.

Впервые двумя методами оценен вклад поверхностных возбуждений в спектр потерь чистого кремния. Оценка проведена с использованием сечения неупругого рассеяния и с помощью аппроксимации спектров гауссовыми пиками. Показано, что полученные разными способами значения поверхностного параметра хорошо согласуются между собой и с теорией.

Метод количественного анализа, основанный на определении произведения  $\lambda K$ , был развит для однородных структур  $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$  с различным содержанием компонент. Установлено, что значения максимумов  $\lambda K$  ( $\lambda K_{\text{max}}$ ) для композитных образцов лежат между максимумами, полученными для чистых элементов, и подчиняются линейной зависимости от  $x$ .

Таким образом, впервые показано, что для системы  $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$ , определяемая из экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов, величина произведения средней длины неупругого пробега на сечение неупругого рассеяния электронов может служить количественной

мерой определения элементного состава композитной среды из градуировочной зависимости  $\lambda K_{\text{max}}$  для эталонных образцов.

Эта методика впервые была применена для исследования спектров потерь энергии отраженных электронов слоистых структур системы Si/Fe( $d$ ) и Fe/Si( $d$ ) с различной толщиной верхнего слоя  $d$ , полученных при энергиях первичных электронов 600, 1100 и 1900 эВ. Определены относительные атомные концентрации железа и кремния в поверхностных слоях этих структур. Полученные результаты показали, что при формировании слоев имеет место перемешивание элементов в интерфейсе вследствие взаимной диффузии и шероховатости границ раздела.

**Практическая ценность.** В результате проделанной работы проведен количественный анализ элементного состава кремниевых образцов на основании исследования спектров потерь энергии отраженных электронов. Разработанный метод анализа с использованием аппроксимации может быть использован для оценки концентрации углеродосодержащих примесей, присутствующих на поверхности монокристаллических пластин кремния в малых количествах, что имеет практическую ценность для молекулярно-лучевой эпитаксии структур на основе кремния.

Проведенный анализ влияния поверхностных возбуждений на спектры характеристических потерь энергии отраженных электронов кремния может быть использован для количественной интерпретации спектров кремниевых структур, полученных при разных энергиях первичных электронов.

Методика на основе определения сечения неупругого рассеяния электронов перспективна для анализа железо-кремниевых структур, которые вызывают большой интерес в области исследования и изготовления устройств спинтроники. Данный метод может быть использован для количественного анализа материалов с другими атомными компонентами.

#### **Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Методика количественного анализа содержания углеродосодержащих примесей на поверхности кремния на основе аппроксимации экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов пиками гауссовой формы.

2. Анализ вклада поверхностных возбуждений в спектр потерь энергии отраженных электронов кремниевых пластин.

3. Исследование спектров потерь энергии отраженных электронов железо-кремниевых структур с различным содержанием компонентов с использованием сечения неупругого рассеяния электронов.

**Апробация работы.** Материалы диссертации были представлены на ряде конференций: XIX Международной школе-семинаре «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (Москва, 2004); Совещании «Кремний-2004» (Иркутск, 2004); VII Российской конференции по физике полупроводников (Москва, 2005); IX региональной конференции

студентов, аспирантов и молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов (Владивосток, 2005); X Симпозиуме «Нанозифика и нанозлектроника» (Нижний Новгород, 2006); III Российском совещании по росту кристаллов и пленок кремния и исследованию их физических свойств и структуры «Кремний-2006» (Красноярск, 2006); XI Международной конференции «Решетневские чтения» (Красноярск, 2007); Международной конференции «Functional Materials» (ICFM' 2007) (Украина, Крым, 2007).

**Личный вклад автора** заключался в участии совместно с научным руководителем в постановке задач, выборе объектов исследования, разработке методов анализа экспериментальных данных. Автором получены экспериментальные спектры потерь энергии отраженных электронов и оже-спектры кремниевых образцов на разных стадиях термообработки, проведен их анализ и аппроксимация спектров потерь гауссовыми пиками, определена зависимость произведения средней длины неупругого свободного пробега на сечение неупругого рассеяния электронов от энергии электронов для спектров железо-кремниевых структур. Автором проведен анализ и интерпретация результатов.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, из которых 4 статьи в периодических изданиях из списка ВАК.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитированной литературы. Общий объем диссертации составляет 118 страниц, включая 42 рисунка, 6 таблиц и списка цитированной литературы из 104 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** представлено обоснование актуальности выбранной темы, сформулирована цель работы, отмечены научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, апробация результатов работы, личный вклад автора. Приведены основные положения, выносимые на защиту, и структура диссертации.

**Первая глава** является обзорной. В ней представлены общие сведения об электронной спектроскопии поверхности твердых тел, описано восстановление исходных спектров электронов из экспериментальных результатов. Большое внимание уделено анализу электронных спектров и методам количественного элементного анализа в электронной спектроскопии. Для количественного анализа в электронной спектроскопии традиционно используются фотоэлектронная спектроскопия и электронная оже-спектроскопия. Основой количественного анализа является тот факт, что интенсивность соответствующего пика данного элемента пропорциональна концентрации этого элемента на поверхности. В общем случае выражения для тока оже-электронов и фотоэлектронов представляют собой довольно громоздкие выражения, включающие в себя помимо концентраций элементов, еще ряд

величин. Для практических исследований часто применяют приближенные методы количественного анализа, среди которых метод эталонов (чистых стандартов) и метод, учитывающий факторы элементной чувствительности. В методе чистых стандартов относительные атомные концентрации элементов на поверхности можно определить, сравнивая интенсивности пиков в электронных спектрах исследуемого образца и чистого материала. Метод коэффициентов элементной чувствительности – наиболее простой и наиболее распространенный приближенный метод количественного анализа в электронной оже-спектроскопии. В основе этого метода лежит допущение, что интенсивность оже-сигнала  $I_i$  элемента  $i$  пропорциональна его концентрации на поверхности  $X_i$ :  $I_i = R_i X_i$ .

Константа  $R_i$  определяет чувствительность метода к данному элементу, и формула для вычисления концентраций элементов на поверхности исследуемой системы, состоящей из  $n$  элементов, записывается следующим образом

$$X_i = I_i / R_i / \sum_{j=1}^n I_j / R_j. \quad (1)$$

Коэффициенты элементной чувствительности можно определить из атласов эталонных спектров чистых материалов.

В этой главе приведен обзор литературы по методам вычитания из спектров фона неупруго рассеянных электронов, нахождению из экспериментальных спектров характеристических потерь энергии электронов произведения средней длины неупругого свободного пробега на сечение неупругого рассеяния электронов в твердом теле, кратко описана диэлектрическая теория сечения неупругого рассеяния электронов. На диэлектрической теории в большинстве работ основывается и описание поверхностных возбуждений, которое также представлено в данной главе. Приведены полуэмпирические формулы для расчета поверхностного параметра, полученные разными исследователями. В конце главы сформулированы задачи настоящего исследования.

**Вторая глава** посвящена аппаратуре и регистрации электронных спектров. В ней приводятся требования к вакууму, необходимого при записи спектров, описаны основные способы получения чистых поверхностей в условиях сверхвысокого вакуума, источники ионов и электронов, типы энергоанализаторов и принципы их работы.

Подготовка образцов и получение электронных спектров поверхности осуществлялось на трех различных лабораторных установках с различными типами энергоанализаторов.

Термообработка кремниевого образца и регистрация электронных спектров на разных этапах очистки поверхности проводилась с помощью экспериментальной установки для изучения поверхности методами электронной спектроскопии, находящейся на кафедре технической физики

Сибирского Государственного аэрокосмического университета имени академика М.Ф. Решетнева (г. Красноярск). Для анализа энергий электронов в ней используется четырехсегочный сферический энергоанализатор задерживающего поля. На ней также были получены спектры поверхности очищенного кремния при разных энергиях первичных электронов.

Однородные образцы для исследований  $Fe_xSi_{1-x}$  были получены в Институте физики полупроводников СО РАН в г. Новосибирске. Запись спектров осуществлялась на установке LAS-2000 фирмы RIBER с помощью Оже-спектрометра ASC-2000 с анализатором OPC-200 типа цилиндрического зеркала.

Получение слоистых структур системы железо-кремний и регистрация спектров осуществлялись на сверхвысоковакуумном многомодульном технологическом комплексе, оснащенный электронным спектрометром типа цилиндрического зеркала 09ИОС-03, в Институте физики имени Л.В. Киренского СО РАН (г. Красноярск).

**В третьей главе** изложены результаты моделирования спектров потерь энергии отраженных электронов кремния пиками гауссовой формы на разных этапах термоочистки.

На каждой стадии термообработки Si(111) при энергии первичных электронов 450 эВ в сверхвысоком вакууме ( $P \sim 10^{-7}$  Па) были записаны спектры потерь энергии отраженных электронов и оже-спектры. На оже-спектрах наблюдались 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. Отношение амплитуд этих пиков ( $I_{Si}/I_C$ ) было принято в качестве величины, характеризующей содержание Si и C на поверхности образца, так как в случае двух элементов согласно методу коэффициентов элементной чувствительности в электронной оже-спектроскопии отношение амплитуд оже-пиков пропорционально концентрации соответствующих элементов на поверхности.

На спектрах потерь с увеличением отношения  $I_{Si}/I_C$  наблюдались довольно сложные изменения, связанные не только с изменением относительных амплитуд пиков, но также их энергий и количества пиков. Анализ проведенных измерений показал, что полученные спектры являются суперпозицией пиков плазменных колебаний в кремнии и углероде, причем углерод на поверхности находится в двух формах: в форме графита, которому соответствует энергия потерь 27.0 эВ, и в аморфной форме с энергией потерь 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.

Для проведения аппроксимации исходные спектры, записанные в дифференциальном виде, были предварительно проинтегрированы численными методами, и из полученных спектров был вычтен фон. Здесь и

далее вычитание фоновой составляющей осуществлялось в пакете программ *Quases Simple Backgrounds* [2], разработанном Тоугаардом.

Полученные спектры моделировались отдельными пиками гауссовой формы (рис. 1). Низкоэнергетический пик 1 соответствует возбуждению в образце поверхностных плазменных колебаний в кремнии и углероде. (Пики поверхностных плазменных колебаний в кремнии и углероде были заменены одним пиком из-за их близкого расположения.) Пик 2 описывает

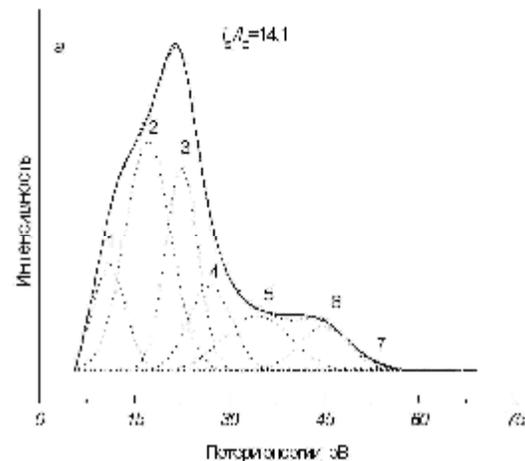


Рис. 1. Моделирование спектра потерь энергии отраженных электронов пиками гауссовой формы

возбуждение объемных плазмонов в кремнии, пики 3 и 4 соответственно – объемных плазмонов в углероде, 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.

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 ( $S_{Si}/S_{(C1+C2)}$ ). На рис. 2 показана зависимость этой величины от относительной концентрации кремния и углерода для разных методов вычитания фона.

Для всех трех способов вычитания фона полученные результаты можно описать линейной зависимостью. 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.

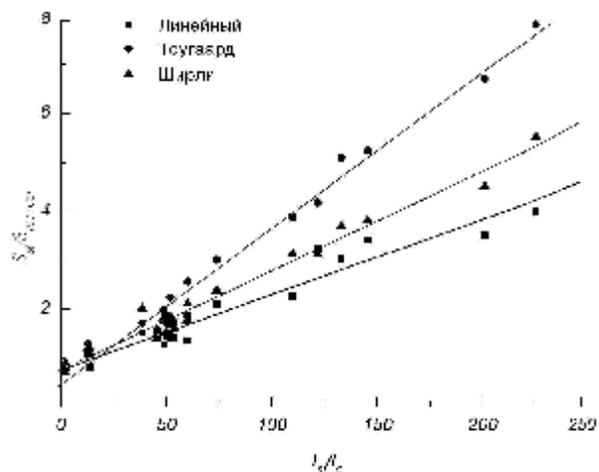


Рис. 2. Зависимость отношения площадей пика кремния к суммарной площади пиков углерода в двух формах от относительной концентрации кремния и углерода

Можно отметить, что тангенс угла наклона аппроксимирующей прямой больше для метода Тоугарда. Это делает данный метод более предпочтительным для проведения количественных оценок по спектрам потерь энергии отраженных электронов.

С учетом того, что отношение амплитуд оже-пиков кремния и углерода пропорционально отношению площадей пиков плазменных потерь и введя по аналогии с оже-спектроскопией коэффициенты элементной чувствительности для спектров потерь, выражение (1) для расчета атомных концентраций в данном случае можно записать так

$$X_{Si} = \left( 1 + \frac{S_{(C1+C2)}}{S_{Si}} \cdot \frac{R_{Si}^{XPE}}{R_C^{XPE}} \right)^{-1} \cdot 100\% .$$

Таким образом, в спектроскопии потерь энергии отраженных электронов также может быть применен метод коэффициентов элементной чувствительности со своими коэффициентами.

**В четвертой главе** рассмотрено влияние поверхностных возбуждений на спектр потерь энергии отраженных электронов в кремнии.

Для оценки эффекта поверхностных возбуждений были получены спектры потерь энергии отраженных электронов монокристаллического кремниевого образца с плоскостью ориентации поверхности (111),

прошедшего термическую очистку в сверхвысоком вакууме, в диапазоне энергии первичных электронов  $E_p$  от 60 до 1000 эВ. Регистрация спектров осуществлялась в виде первой производной от функции распределения по энергии электронов  $dN/dE$ .

В результате анализа экспериментальных спектров установлено, что наблюдаемые на спектрах пики обусловлены возбуждением межзонного перехода, поверхностных, объемных и кратных объемных плазменных колебаний в кремнии. Изменение формы спектральной линии при увеличении  $E_p$  связано с уменьшением вклада в спектр поверхностных возбуждений. Для его оценки был вычислен параметр поверхностных возбуждений  $P_s$ . Расчет параметра поверхностных возбуждений из экспериментальных спектров потерь проводился согласно методике, предложенной в работе [3]. В ее основе лежит произведение средней длины неупругого свободного пробега электрона  $\lambda$  на сечение неупругого рассеяния электрона  $K$  в твердом теле. Относительный вклад поверхностных возбуждений в спектр определен также по методике разложения интегральных спектров потерь энергии отраженных электронов на гауссовы кривые.

Расчет произведения  $\lambda K$  здесь и далее проводился в программном пакете QUASES™\_XS\_REELS [2]. На рис. 3 приведены нормированные зависимости  $\lambda(E)K(\hbar\omega)$  ( $E$  – энергия электрона,  $\hbar\omega$  – потери энергии электроном), рассчитанные для нескольких спектров при разной энергии первичных электронов.

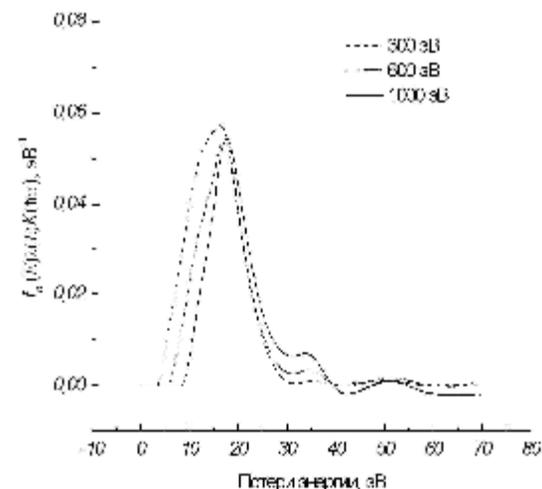


Рис. 3. Вычисленные из экспериментальных спектров  $\lambda(E)K(\hbar\omega)$ , нормированные в точке  $E_{p(111)}=17.65$  эВ

Максимумы полученных кривых  $f_n(E)I(E)K(h\nu)$  практически совпадают с энергиями пиков в экспериментальных спектрах. Так, для спектра  $E_p = 1000$  эВ, где вклад поверхностных возбуждений минимален, энергии максимума кривой  $f_n(E)I(E)K(h\nu)$  составляют 17.65, 34.32, 51.19 эВ, что соответствует возбуждению одиночного и кратных объемных плазмонов в кремнии.

Результаты вычислений поверхностного параметра  $P_s$  приведены на рис. 4. Здесь же показан вклад поверхностных возбуждений  $k$ , полученный из аппроксимации спектров потерь гауссовыми пиками как отношение площади поверхностного плазмона к суммарной площади спектра.

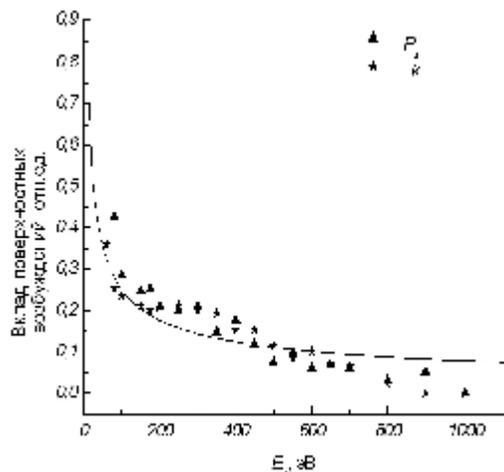


Рис. 4. Зависимость параметра поверхностных возбуждений  $P_s$  и вклада поверхностных возбуждений  $k$  от энергии первичных электронов

На этом же рисунке линией показана теоретическая зависимость  $P_s(E_p)$ . Для расчетов использовался подгоночный параметр  $a$ , равный для кремния 2.5 [4]. Полученные значения поверхностного параметра  $P_s$  и вклада поверхностных возбуждений  $k$  близки по значениям и согласуются с теоретической функцией  $P_s(E_p)$ .

**Пятая глава** посвящена исследованию возможности нового подхода в количественном анализе однородной системы  $Fe_xSi_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) из вычисленных по экспериментальным спектрам потерь энергии отраженных электронов произведений  $\lambda K$ . Идеей представленного метода послужило то, что согласно литературным данным [5], максимальные значения зависимостей  $\lambda K$  для Si и Fe отличаются более чем в 2 раза. Следовательно, можно ожидать, что для композитных материалов, содержащих и железо, и кремний, максимумы  $\lambda K$  ( $\lambda K_{max}$ ) будут заметно отличаться от  $\lambda K_{max}$  чистых элементов.

Для исследований были получены 5 образцов системы  $Fe_xSi_{1-x}$  с разным относительным атомным содержанием железа:  $x = 0; 0.22; 0.48; 0.70$  и  $1.0$ . Атомные концентрации определены из экспериментальных дифференциальных оже-спектров, полученных на образцах, методом коэффициентов элементной чувствительности. Энергия первичного электронного пучка при записи оже-спектров составляла 3000 эВ. Для определения концентраций Fe и Si использовались оже-пики Si (92 эВ) и Fe (703 эВ). Электронные спектры характеристических потерь энергии отраженных электронов получены в дифференциальном виде при энергии первичных электронов 300 и 1600 эВ.

Анализ полученных кривых показал, что наблюдаемые на спектре кремния пики обусловлены потерями на возбуждение в нем межзонного перехода, а также поверхностных, объемных и кратных объемных плазмонов. В спектре чистого железа также наблюдаются характерные для этого материала пики: пики объемных и поверхностных плазменных колебаний в железе, а также пики связанные с межзонными переходами. Количественная интерпретация спектров промежуточных составов существенно затруднена ввиду сложности спектров исходных материалов и большой шириной пиков потерь.

Для спектров потерь, соответствующих Fe и Si, были получены произведения средней длины неупругого пробега электронов на сечение неупругого рассеяния, которые качественно и количественно хорошо согласуются с известными литературными данными. Также определены зависимости  $\lambda K$  всех исследованных образцов с разным содержанием кремния и железа. На рис. 5 представлены зависимости  $\lambda K_{max}$  от содержания железа для энергий первичных электронов 300 и 1600 эВ.

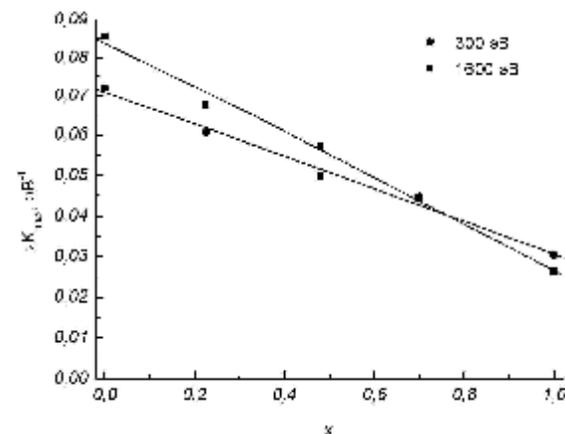


Рис. 5. Зависимости  $\lambda K_{max}$  от содержания Fe при разных значениях энергии первичных электронов

Полученная для обеих энергий первичных электронов линейная зависимость  $\lambda K_{\max}(x)$  может быть использована для определения концентраций компонент в однородных железо-кремниевых материалах по величине  $\lambda K_{\max}$ .

**В шестой главе** рассматривается применение сечения неупругого рассеяния электронов для исследования слоистой системы железо-кремний методом спектроскопии потерь энергии отраженных электронов. Для экспериментального изучения интерфейса системы Fe/Si сформированы слоистые структуры, состоящие из подложки Fe или Si толщиной приблизительно 50 нм и тонкого верхнего слоя соответственно Si или Fe различной толщины  $d$ . Образцы получены методом термического испарения на подложках монокристаллического кремния. Базовый вакуум в технологической камере составлял  $10^{-7}$  Па.

Экспериментальные спектры потерь энергии отраженных электронов были получены в дифференциальном режиме при энергиях первичных электронов 600, 1100 и 1900 эВ. При появлении слоя второго материала и увеличением его толщины в спектрах наблюдались существенные изменения, связанные с изменением формы, интенсивности и энергий наблюдаемых пиков, по сравнению со спектром однослойного материала.

Измерения энергий наблюдаемых пиков показали, что спектры потерь энергии чистых поверхностей Si и Fe при рассматриваемых энергиях первичных электронов соответствуют возбуждению одиночных и кратных объемных плазмонов соответствующих материалов, а также межзонному переходу  $M_{2,3}$ , характерному для Fe. Для слоистых структур с ростом толщины верхнего слоя энергии потерь постепенно изменяются, приближаясь от энергии потерь, соответствующей возбуждению объемных плазмонов в материале подложки к энергии потерь, соответствующей возбуждению объемных плазмонов в материале верхнего слоя. Это свидетельствует о том, что наблюдаемые пики в спектрах этих образцов, по всей видимости, являются результатом наложения объемных и кратных объемных плазмонов железа и кремния. Для слоистых структур системы Si/Fe( $d$ ) при толщине слоя железа более 2.3 нм измеренные энергии объемных плазмонов в спектрах соответствуют возбуждению объемного плазмона в чистом железе. Для структуры Fe/Si( $d$ ) энергии объемного плазмона соответствуют энергии плазмона кремния при  $d = 3.8$  нм.

Однако, полученные в ходе измерений данные, не могут дать информацию о концентрации железа и кремния в исследуемых образцах.

Для количественного анализа описанных структур был применен метод определения атомных концентраций Fe и Si из вычисленных по экспериментальным спектрам потерь энергии отраженных электронов произведения средней длины неупругого пробега на сечение неупругого рассеяния электронов, апробированный ранее на образцах однородной системы  $Fe_xSi_{1-x}$ .

Слоистые структуры Fe/Si( $d$ ) и Si/Fe( $d$ ) рассматривались как композиционные среды с однородным распределением компонентов.

Обоснованием этому послужили эксперименты по малоугловому рентгеновскому рассеянию на этих образцах, которые показали, что шероховатость границ раздела слоев составляет приблизительно 1.4 нм [6]. 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 [7].

В соответствии с предложенной в предыдущей главе методикой для однородных материалов были определены атомные концентрации элементов в исследуемых слоистых структурах (таб. 1, 2).

Таблица 1.  
Относительные концентрации атомов железа в слоистых структурах Si/Fe( $d$ )

$d$ , нм	$C_{Fe}$ , отн.ед.			$C_{Si(сред.)}$ , отн.ед.	$S$ , отн.ед.
	$E_p = 600$ эВ	$E_p = 1100$ эВ	$E_p = 1900$ эВ		
0	0	0	0	0	0
0.4	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
1.67	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 2.  
Относительные концентрации атомов кремния в слоистых структурах Fe/Si( $d$ )

$d$ , нм	$C_{Si}$ , отн.ед.			$C_{Fe(сред.)}$ , отн.ед.	$S$ , отн.ед.
	$E_p = 600$ эВ	$E_p = 1100$ эВ	$E_p = 1900$ эВ		
0	0	0	0	0	0
0.25	0.06	0.08	0.18	0.11	0.06
0.35	0.27	0.34	0.29	0.3	0.04
0.55	0.25	0.27	0.16	0.23	0.06
1.05	0.51	0.4	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

Здесь же указана средняя концентрация и среднеквадратичное отклонение. Результаты вычислений показывают, что значения концентраций материала верхнего слоя в исследуемых структурах, полученные из спектров при указанных  $E_p$ , отличаются от средней концентрации не более чем на 11 %.

В случае слоистых структур с резкими границами раздела следовало бы ожидать явной зависимости вычисленных концентраций элементов в поверхностном слое от энергии первичных электронов. Это связано с тем, что сечение неупругого рассеяния электрона с энергией  $E$ , прошедшего в твердом теле путь  $x$ , определяется функцией Пуассона, таким образом, что основной вклад в сечение неупругого рассеяния будут давать электроны,

рассеянные на глубине  $\lambda/2$ . 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.

**В заключении** приводятся **основные результаты и выводы.**

1. Проведен анализ экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов и оже-спектров, полученных на разных стадиях термической очистки монокристаллического кремниевого образца. По оже-спектрам установлено, что на поверхности присутствуют атомы кремния и углерода, а наблюдаемые пики в спектрах соответствуют возбуждению поверхностных и объемных плазменных колебаний в этих элементах. Проведена аппроксимация этих спектров отдельными пиками гауссовой формы. Получена линейная 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. Эта зависимость показала более высокую чувствительность данной методики к содержанию углеродных атомов на поверхности по сравнению с оже-спектроскопией.

Показано, что при вычитании фона линейным методом, методом Ширли и Тоугарда наиболее предпочтительным для проведения количественных оценок по спектрам потерь энергии отраженных электронов является вычитание фона методом Тоугарда.

На основании анализа результатов показана возможность количественного анализа по спектрам потерь энергии отраженных электронов посредством введения для них коэффициентов элементной чувствительности, используя в качестве интенсивностей сигнала площади пиков соответствующих плазмонов. Полученные результаты могут быть использованы для оценки концентрации углерода, присутствующего на поверхности монокристаллических пластин кремния в малых количествах.

2. Для чистого кремниевого образца (111) проведена оценка вклада в спектр поверхностных возбуждений. Расчет осуществлен с использованием сечения неупругого рассеяния электронов и с помощью аппроксимации спектров гауссовыми пиками. Показано, что оба метода дают практически одинаковый результат, согласующийся с теоретической зависимостью поверхностного параметра от энергии для кремния. Полученные результаты могут быть использованы для анализа спектров потерь энергии отраженных электронов кремния, полученных при разных энергиях первичных электронов.

3. Для количественного анализа однородных структур  $Fe_xSi_{1-x}$  с различным содержанием компонент был развит метод, основанный на определении произведения средней длины неупругого свободного пробега

$\lambda$  на сечение неупругого рассеяния электронов  $K$ .

4. Из экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов, записанных при энергиях первичных электронов 300 и 1600 эВ, получены зависимости  $\lambda K$  от энергии потерь электрона. Установлено, что значения максимумов  $\lambda K$  для композитных образцов лежат между максимумами, полученными для чистых элементов, и подчиняются линейной зависимости от  $x$ . Таким образом, показано, что для системы  $Fe_xSi_{1-x}$  определяемая из экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов величина произведения средней длины неупругого пробега на сечение неупругого рассеяния электронов может служить количественной мерой определения элементного состава композитной среды из градуировочной зависимости  $\lambda K_{max}$  для эталонных образцов.

5. Эта методика была применена для исследования спектров потерь энергии отраженных электронов слоистых структур системы Si/Fe( $d$ ) и Fe/Si( $d$ ) с различной толщиной верхнего слоя  $d$ , полученных при энергиях первичных электронов 600, 1100 и 1900 эВ, определены относительные атомные концентрации железа и кремния в поверхностных слоях этих структур.

6. Полученные результаты показали, что при формировании слоев имеет место достаточно однородное распределение элементов в интерфейсе, причиной которого могут служить высокая взаимная диффузия и шероховатость границ раздела.

**Публикации по теме диссертации.**

1. Александрова, Г.А. Количественный анализ в спектроскопии характеристических потерь энергии электронов при термообработке Si (111) / Г.А. Александрова, А.С. Паршин // Вестник САА. – 2001. – № 2. – С. 15-22.

2. 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.

3. 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 ГрассГУ. – 2004. – № 5. – С. 111-118.

4. 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 геологии СО РАН, 2004. – С. 223.

5. Александрова, Г.А. Количественный анализ спектров характеристических потерь энергии электронами кремниевых подложек /

Г.А. Александрова, А.В. Зюганова, А.В. Паршин // Труды IX конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов. – Владивосток: ИАПУ ДВО РАН, 2005. – С. 325-329.

6. 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.

7. 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. Кущенко, С.Г. Овчинников // Материалы X Симпозиума «Нанофизика и нанoeлектроника». – Нижний Новгород: ИФМ РАН, 2006. –Т.2. – С. 279-280.

8. 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. Кущенко, С.Г. Овчинников // Тезисы докладов III Российского совещания по росту кристаллов и пленок кремния и исследованию их физических свойств и структуры «Кремний-2006». –Красноярск: ИФ СО РАН, 2006. – С. 107.

9. 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.

10. 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.

11. 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. Кущенко, С.Г. Овчинников // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2007. – № 8. – С. 33-36.

12. 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. Кущенко // ПЖТФ. – 2008. – Т. 34, Вып. 9. – С. 41-48.

#### **Список цитированной литературы**

1. Оура, К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма; отв. ред. В.И. Сергиенко; ИАПУ ДВО РАН. – М.: Наука, 2006. – 490с.

2. Tougaard, S. Tools for analysis of surface nano-structures by electron spectroscopy / S. Tougaard. <http://www.quases.com>.

3. 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.

4. Chen, Y.F. Surface effects on angular distributions in X-ray-photoelectron spectroscopy / Chen Y. F. // Surf. Sci. – 2002. – Vol. 519. – P. 115-124.

5. Tougaard, S. Inelastic-electron-scattering cross sections for Si, Cu, Ag, Au, Ti, Fe, and Pd / S. Tougaard, J. Kraaer // Phys. Rev. B. – 1991. – Vol. 43, № 2. – P. 1651-1661.

6. 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, L. Kalvoda // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31. – Вып. 22. – С. 1-8.

7. Schleberger, M. Amorphous Fe-Si and Fe-Ge nanostructures quantitatively analyzed by x-ray-photoelectron spectroscopy / M. Schleberger, P. Walser, M. Hunziker, M. Landolt // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 60, № 20. – P. 14360-14365.

Подписано к печати 27.06.2008

Формат 60×84/16. Уч.-изд. л. 1.0. Тираж 100 экз. Заказ № \_\_\_\_\_

Отпечатано в отделе копировально-множительной техники СибГАУ  
660014, г. Красноярск, просп. газ. «Красноярский рабочий», 31