

УДК 537.533.8

РОЛЬ ДИФРАКЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В ЭЛЕКТРОННОЙ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ КРИСТАЛЛОВ

М. В. Гомоюнова, С. Л. Дударев, И. И. Пронин

Путем одновременной регистрации оже-электронов, эмиттированных из кристалла вольфрама и атомов кремния, напыленных на его поверхность, осуществлено разделение вкладов в наблюдаемую ориентационную зависимость от дифракции прямого падающего потока первичных электронов и вариаций фона обратнорассеянных электронов. Хорошее количественное согласие полученных данных с результатами многоволновых расчетов в динамической теории дифракции позволяет сделать вывод о возможности прецизионного анализа элементного состава кристаллических твердых тел методом электронной оже-спектроскопии.

Как известно, дифракция электронов средних и высоких энергий в кристаллах сильно меняет сечения неупругих взаимодействий с возбуждением и ионизацией атомов вещества. В частности, интенсивность эмиссии вторичных электронов (включая оже-электроны) зависит от ориентации падающего потока электронов относительно осей решетки кристалла [1, 2]. Экспериментальное изучение дифракционных эффектов в электронной оже-спектроскопии (ЭОС) наглядно выявило их существование, но тем не менее не привело к установлению каких-либо надежных количественных закономерностей, что в настоящее время создает значительные трудности при восстановлении элементного состава поверхностных слоев как монокристаллов [3], так даже и поликристаллических образцов [4].

Теоретический анализ наблюдаемых зависимостей, выполненный в [5], позволяет понять качественную картину явления при генерации оже-электронов в кристаллах, однако согласие результатов расчетов, проведенных в [5], с данными эксперимента фактически отсутствует. Авторы последующих работ [6-8] ограничились рассмотрением лишь отдельных аспектов проблемы: анализом роли многоволновых эффектов [6], зависимости ориентационных явлений от энергии оже-электронов [7] и величины ускоряющего напряжения [8]. В этих случаях также было обнаружено лишь качественное подобие результатов теоретических расчетов и экспериментальных наблюдений. Достаточно полная и не содержащая свободных параметров теория ориентационных явлений при генерации оже-электронов в кристаллах развита в [9]. Полученные в [9] формулы позволяют объяснить всю совокупность экспериментальных данных по эмиссии оже-электронов из монокристаллов и, в частности, оценить вклад в оже-генерацию как прямого, так и обратнорассеянного потоков первичных электронов. В то же время количественное сопоставление результатов этой работы с экспериментальными зависимостями отсутствует, что не позволяет окончательно решить вопрос о точности принятых в [9] приближений и о возможности использования полученных там формул при оже-анализе элементного состава монокристаллических образцов. Важно подчеркнуть, что ни в одной из опубликованных для монокристаллов работ не удалось получить прямой экспериментальной оценки относительной величины вклада прямого и обратнорассеянного потоков первичных частиц при генерации в них оже-электронов, что существенно для их количествен-

ного элементного анализа. Использованный в [8] метод разрушения поверхностного слоя ионной бомбардировкой меняет условия дифракции первичных электронов, и поэтому приведенные в этой работе данные нельзя использовать для количественного определения фактора обратного рассеяния.

В настоящей работе произведена непосредственная оценка роли обратнорассеянных первичных электронов при оже-генерации в кристаллах. Она основана на одновременной регистрации сигнала как от основного вещества кристалла ($W\{110\}$), так и от напыленной на его поверхность субмонослойной пленки другого элемента (кремния) и сопоставлении этих результатов с теоретически рассчитанными угловыми зависимостями оже-выхода. Полученное хорошее количественное согласие позволяет впервые сделать вывод о возможности прецизионного анализа элементного состава кристаллических объектов методом ЭОС.

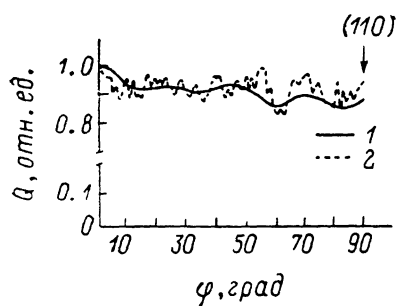


Рис. 1. Зависимость относительного выхода $L_{2,3}VV$ оже-электронов из атомов кремния, нанесенных на поверхность $W\{110\}$, от азимутального угла φ .

Полярный угол $\theta=45^\circ$. 1 — эксперимент, 2 — теория (формула (10)).

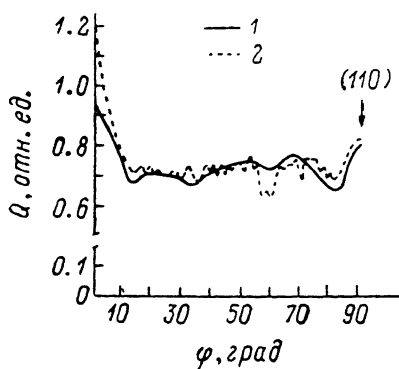


Рис. 2. Зависимость относительного выхода N_5VV и N_5N_6V оже-электронов вольфрама от азимутального угла φ .

Полярный угол $\theta=45^\circ$. 1 — эксперимент, 2 — теория (формула (2)).

1. Эксперимент

Экспериментальное исследование проведено с помощью электронного спектрометра с угловым разрешением, описанного в [10]. Объектом исследования служили монокристалл W , на поверхность которого была выведена грань $\{110\}$ (с точностью до 1°), и этот же кристалл, покрытый субмонослойной неупорядоченной пленкой Si . Очистка поверхности образца производилась чередующимися высокотемпературными прогревами кристалла в сверхвысоком вакууме при температуре $T \approx 2500$ К и в атмосфере O_2 при давлении $(1-5) \cdot 10^{-4}$ Па и $T \approx 1800$ К. Состояние поверхности образца контролировалось методами ЭОС и дифракции медленных электронов. Нанесение пленок Si производилось непосредственно в камере спектрометра с помощью испарителя с охлаждаемым кожухом, разогрев Si в котором осуществлялся электронной бомбардировкой. Поток атомов Si составлял $10^{13} \text{ c}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, а давление остаточных газов при этом не превышало 10^{-7} Па. В процессе измерений вакуум в рабочей камере был не хуже чем $5 \cdot 10^{-8}$ Па. В работе исследованы зависимости выхода оже-электронов по нормали к поверхности образца, т. е. вдоль направления $\langle 110 \rangle$ от азимутальной плоскости падения пучка электронов: при этом азимутальный угол φ отсчитывался от системы плоскостей (100) и изменялся в пределах от 0 до 90° . Полярный угол падения электронов составлял 45° . Указанные ориентационные зависимости измерены для оже-пиков $L_{2,3}VV$ кремния (91 эВ) и суперпозиции перекрывающихся оже-пиков N_5VV и N_5N_6V вольфрама (170 эВ). Все измерения выполнены при энергии E_p первичных

электронов, равной 2 кэВ. Угловая расходимость первичного пучка составляла 1—2°. Диаметр пучка на поверхности образца не превышал 1 мм.

Полученная азимутальная зависимость выхода оже-электронов кремния из субмонокристаллической пленки толщиной 0.3 монослоя приведена на рис. 1 сплошной линией. Аналогичная кривая для W {110} (рис. 2) для образца с чистой поверхностью, показана также сплошной линией. Напыление субмонокристаллического покрытия кремнием толщиной 0.3 монослоя в пределах погрешности эксперимента не изменяло этой зависимости. Как видно из приведенных кривых, величина ориентационного эффекта $(I_{\max} - I_{\min})/I_{\max}$ для W составляет ~30 %, а для Si ~10 %.

2. Теория

Глубина выхода оже-электронов определяется длиной их среднего свободного пробега λ относительно неупругого рассеяния и при используемых энергиях оже-электронов лежит в диапазоне от ~5 до ~30 Å [1]. В частности, для линии N_5VV вольфрама λ составляет ~7. Å [11]. Характерная глубина проникновения первичных электронов в кристалл по порядку величины совпадает с транспортной длиной l_{tr} [12, 13] (здесь и далее $\hbar=1$)

$$l_{tr} = \left[N_1 \int d\Omega |f(\vartheta)|^2 \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{8m\langle u^2 \rangle}{E_p} \sin^2(\vartheta/2)\right) (1 - \cos \vartheta) \right\}^{-1} \right], \quad (1)$$

где N_1 — число атомов кристалла в единице объема, $|f(\vartheta)|^2$ — дифференциальное сечение рассеяния электронов на изолированном атоме, $\langle u^2 \rangle$ — среднеквадратичное тепловое смещение. При нормальных условиях $\langle u^2 \rangle = 0.0024 \text{ Å}^2$ и l_{tr} составляет ~300 Å, что примерно на полтора порядка больше глубины выхода оже-электронов, и, следовательно, можно полагать что $l_{tr} \gg \lambda$. Это неравенство позволяет в области малых глубин $z \sim \lambda$ явным образом разделить первичные электроны на проходящие, движущиеся почти параллельно направлению падающего потока частиц (величина угла Брэгга для первых сильных дифракционных отражений при $E_p = 2$ кэВ не превосходит нескольких градусов), и обратнорассеянные, направление скорости которых в среднем составляет острый угол с внешней нормалью к поверхности образца. В этих условиях для относительной величины выхода оже-электронов, т. е. для отношения регистрируемой под заданным углом вылета интенсивности оже-эмиссии из кристалла к соответствующей интенсивности оже-эмиссии из неупорядоченного вещества, как показано в [9], справедливо равенство

$$Q = 1 + \frac{N}{N_\alpha R_\alpha \lambda} \sum_\alpha \sum_{\substack{h, l \\ h \neq l}} \exp[i(\mathbf{G}_h - \mathbf{G}_l) \cdot \mathbf{r}_\alpha] \exp\left[-\frac{1}{2} M_\alpha (\mathbf{G}_h - \mathbf{G}_l)\right] \times \\ \times \frac{\Gamma_{lh}}{\Gamma_{00}} I_{hl} + (1 - 1/R_\alpha) K(\vartheta, \varphi) + Q_{\text{бс. loc}}, \quad (2)$$

где суммирование по α производится по атомам одного сорта в пределах элементарной ячейки; N — число элементарных ячеек в единице объема; $\mathbf{G}_h, \mathbf{G}_l$ — векторы обратной решетки кристалла; $M_\alpha(q) = q^2 \langle u^2 \rangle$ — фактор Дебая—Уоллера; R_α — фактор обратного рассеяния [9, 14]; Γ_{lh}, Γ_{00} — сечения ионизации атомов вещества. Матричные элементы I_{hl} удовлетворяют замкнутой системе алгебраических уравнений

$$v_0 \cos \vartheta \left(\frac{I_{lh}}{\lambda} - \delta_{h0} \delta_{l0} \right) + i(\epsilon_l - \epsilon_h) I_{lh} = \\ = -i \sum_s \left(\Lambda_{ls} - \frac{i}{2} \gamma'_{ls} \right) I_{sh} + i \sum_s I_{ls} \left(\Lambda_{sh} + \frac{i}{2} \gamma'_{sh} \right), \quad (3)$$

в которой величины Λ_{ls} и $-\gamma'_{ls}/2$ представляют собой фурье-компоненты соответственно эрмитовой и антиэрмитовой частей периодического потен-

циала кристалла; Π — начальный импульс электронов; $v_0 = \Pi/m$; $\epsilon_h = = (\Pi - \mathbf{G})^2/2m$.

Неупорядоченному расположению атомов вещества в (2) соответствует равенство $Q=1$. Второе слагаемое в (2) описывает ориентационную зависимость выхода, возникающую вследствие дифракции прямого падающего потока первичных электронов. Это слагаемое обращается в нуль в пределе малых λ , $\lambda \ll v_0 |\Lambda_{10}|^{-1}$. В частности, в нашем случае оно отсутствует в выражении для относительного выхода оже-электронов из атомов кремния, расположенных непосредственно на поверхности кристалла.

Ориентационная зависимость коэффициента обратного рассеяния первичных электронов приводит к появлению третьего слагаемого в (2), в котором функцию $k(\vartheta, \varphi)$ иногда называют контрастом картин каналирования [15]. Учет эффектов дифракционной локализации обратнорассеянных электронов (см., например, [16]) ведет к появлению дополнительных членов в (2), сумму которых мы обозначим $Q_{\text{bs. loc}}$. Отношение этого последнего члена в (2) к предыдущему имеет тот же порядок величины, что и отличие значений экспериментальной кривой рис. 1 от единицы [17]

$$Q_{\text{bs. loc}}/K(\vartheta, \varphi) \sim l_{\text{cu}}/l_{\text{tr}} \sim 0.1, \quad (4)$$

где $l_{\text{cu}} \sim \left[N_1 \int d\omega |f(\vartheta)|^2 \right]^{-1}$ — длина среднего свободного пробега первичных электронов относительно неупругих столкновений. Оценка (4) показывает, что учет эффектов локализации обратнорассеянных частиц дает вклад в (2), не превышающий нескольких процентов, что при современной точности можно, по-видимому, не учитывать, и в дальнейшем этими эффектами мы интересоваться не будем.

Решение неоднородной алгебраической системы уравнений (3) проще всего можно найти преобразованием матрицы I_{hl} в представление блоховских состояний

$$I_{j,j'} = \sum_{h,l} C_{hj}^* I_{hl} C_{lj'}, \quad (5)$$

где выбор унитарной матрицы $C_{lj} = C_{lj}(\vartheta, \varphi)$ фиксирован условием приведения к диагональному виду эрмитовой части гамильтониана взаимодействия первичного электрона с кристаллом

$$\sum_{h,l} C_{hj}^* (\epsilon_j \delta_{lh} + \Lambda_{lh}) C_{lj} = |E_j \delta_{jj'}|. \quad (6)$$

Применение (5) и обратного к нему преобразования к системе уравнений (3) дает

$$I_{lh} = \lambda \sum_{j,j'} \frac{C_{lj} C_{0j}^* C_{0j'} C_{hj}^*}{1 + i(\lambda/v_0)(E_j - E_{j'}) + (\lambda/2v_0)(\mu_j + \mu_{j'})}, \quad (7)$$

где использовано обозначение

$$\mu_j = \sum_{h,l} C_{hj}^* \gamma_{hl} C_{lj}. \quad (8)$$

В представлении (5) выражение для контраста картин каналирования имеет вид [9, 15]

$$K(\vartheta, \varphi) = 0.6f(r_n/l_{\text{tr}}) \left(\frac{\gamma_{\text{tr}} \cos \vartheta}{\gamma_{00}} \right)^{3/2} \left[1 - \sum_j |C_{0j}|^2 \left(\frac{\gamma_{00}}{\mu_j} \right)^{3/2} \right], \quad (9)$$

где $f(x) = 1 - e^{-1/x} [1 - 1/\sqrt{1+x}]$, а отношение полного пробега электронов в веществе r_n к транспортной длине l_{tr} можно приближенно вычислять по формуле, приведенной в [12],

$$r_n/l_{\text{tr}} = [1 - \exp(-5.6/(Z+1))]^{-1},$$

здесь Z — заряд ядра атомов среды.

Как видно из формул (7) и (9), для того чтобы рассчитать ориентационные зависимости оже-выхода (2), соответствующие экспериментально измеренным в настоящей работе, необходимо знать матрицу преобразования $C_{ij}(\vartheta, \varphi)$ из (6) при $\vartheta=45^\circ$ и $0 \leq \varphi \leq 90^\circ$. Задача построения этой матрицы требует одновременного учета десятков дифракционных отражений, вклад каждого из которых сильно зависит от конкретной ориентации потока первичных электронов и выполнения соответствующих условий Брэгга. До настоящего времени задачи многоволновой динамической теории дифракции электронов решали, ограничиваясь выделением какой-либо одной системы кристаллографических плоскостей [9] или кристаллографической оси [18]. В интересующем нас широком угловом интервале $0 \leq \varphi \leq 90^\circ$ указанные приближения не выполняются и развитые в [9, 18] методы многоволнового расчета неприменимы.

Ниже приведены результаты численного расчета ориентационной зависимости $Q(\vartheta, \varphi)$ из (2), выполненного с учетом 33 дифрагированных волн. Для каждой ориентации падающего потока выбор дифракционных отражений осуществлялся по возрастанию параметра относительного энергетического отклонения от сферы Эвальда $|(\epsilon_j - \epsilon_0)/2\Lambda_{i_0}|$ из первых 380 векторов обратной решетки кристалла. При этом элементы C_{ij} и собственные значения гамильтониана E_j из (6) были найдены с использованием стандартных программ диагонализации матриц. Фурье-компоненты эрмитовой части гамильтониана (6), использованные в расчетах, были взяты из таблиц [19], значения γ'_{ih} найдены численным интегрированием данных [20] по формулам работы [21].

3. Обсуждение результатов

Кривые, построенные изложенным выше способом по формулам (2)–(9) с шагом 1° по азимутальному углу φ , изображены штриховыми линиями на рис. 1, 2.

Поскольку дифракция прямого потока электронов не влияет на сечение ионизации расположенных на поверхности атомов кремния, то зависимость рис. 1 представляет собой сумму первого и третьего слагаемых из (2)

$$Q_{Si} = 1 + (1 - 1/R_{Si}) K(\vartheta, \varphi). \quad (10)$$

Подстановка в (10) численных значений $R_{Si}=2.06$ [14], $\gamma'_{00}=1.70$ эВ, $\gamma_{tr}=0.55$ эВ, $r_v/l_{tr}=13.9$ приводит (10) к виду

$$Q_{Si} = 1 + 0.027 \left[1 - \sum_j |C_{0j}|^2 \left(\frac{\gamma'_{00}}{\mu_j} \right)^{3/2} \right]. \quad (11)$$

Сопоставление теоретической кривой (10) с данными эксперимента по методу наименьших квадратов дает для численного коэффициента в (11) значение 0.024. Такое совпадение экспериментального и расчетного масштабов, разумеется, случайно. В то же время близость этих значений и соответствие формы расчетной и экспериментальной кривых указывает на возможность использования развитой выше теории для достаточно точной оценки вклада обратнорассеянных частиц в полный ориентационный эффект (2). В частности, данные рис. 1 подтверждают вывод [9] о том, что при исследованной энергии величина вклада обратно рассеянных первичных электронов в ориентационную зависимость оже-выхода при небольших λ имеет порядок 10 %. Причиной отсутствия тонкой структуры в экспериментальной зависимости на рис. 1 может быть угловая расходимость пучка первичных электронов или нарушение идеальности поверхностного слоя кристалла, а также дискретность выбора отражений для каждой ориентации пучка при теоретическом расчете.

Изображенная на рис. 2 зависимость оже-выхода из кристалла вольфрама возникает как вследствие вариаций фактора обратного рассеяния, так и в результате дифракции прямого падающего потока электронов.

В соответствии с (2) и (10) вклад обратно рассеянных частиц для атомов W (третье слагаемое в (2)) можно отделить с использованием соответствующей зависимости для кремния, т. е. с учетом изменения фактора R_{Si} на $R_W = 1.89$ [14]. Второе слагаемое в (2) можно вычислить, подставляя в эту формулу выражение для I_{lh} из (7). При этом, однако, необходимо учитывать то обстоятельство, что в рассматриваемом случае ионизации N_5 -оболочки атома W уже для первых дифракционных отражений выполняется неравенство

$$\frac{\hbar v_0}{E_N} |G_h - G_l| \geq 1 \quad (12)$$

и вероятность ионизации не пропорциональна плотности волнового поля первичных электронов $|\Psi(\mathbf{r})|^2$ в точке \mathbf{R}_a , где находится атом. Другими словами, уже для первых отражений необходимо принимать во внимание явление интерференционной ионизации [22], при котором в (2) $|\Gamma_{lh}/\Gamma_{00}| < 1$. В нашем случае ($E_p = 2$ кэВ) характерный прицельный параметр столкновения с атомом при ионизации N_5 -оболочки равен $\hbar v_0/E_N \sim 0.67 \text{ \AA}$, что составляет приблизительно 1/5 от постоянной решетки d , и отношение интерференционного сечения Γ_{0s} к обычному Γ_{00} можно оценить по формуле

$$\frac{\Gamma_{0s}}{\Gamma_{00}} = \exp[-0.2 \sqrt{\hbar^2 + k^2 + l^2}], \quad (13)$$

где $\mathbf{G}_s = (2\pi\hbar/d, 2\pi k/d, 2\pi l/d)$.

Подстановка (7) и (13) в (2) приводит к зависимости, изображенной на рис. 2 штриховой линией. Масштаб экспериментальной кривой выбран из условия минимальности среднеквадратичного отклонения от расчетных значений. Как видно из этого рисунка, такой выбор масштаба мало отличается от обычной нормировки на интенсивность в максимуме (см., например, [23]). Причиной сильного расхождения теории и эксперимента при $\varphi = 0$ может быть неучтенный в (3) и (7) эффект аномального рассеяния с возбуждением электронных оболочек, вклад которого вдали от направлений плотной упаковки незначителен [19]. Другой причиной погрешности расчета может быть неточность в определении величин интерференционных сечений (13), табличные данные для которых в настоящее время отсутствуют. В то же время масштаб и форма кривых на рис. 2 близки друг к другу, что свидетельствует об адекватности использованных при расчете теоретических представлений.

При анализе зависимостей рис. 1, 2 обращает на себя внимание необычный факт общего уменьшения оже-эмиссии из кристалла по сравнению с соответствующим уровнем выхода из неупорядоченного вещества. Аналогичные результаты, с точки зрения природы явления, недавно были получены при изучении энергетических потерь быстрых электронов [24]. По-видимому, это явление уменьшения сечений неупругих взаимодействий возникает вследствие многоволновых эффектов рассеяния и перекрытия угловых областей когерентного взаимодействия электронов с различными системами атомных плоскостей кристалла.

Л и т е р а т у р а

- [1] Гомоюнова М. В. УФН, 1982, т. 136, № 1, с. 105—148.
- [2] Bishop H. E., Chornik B., Le Gressus C., Le Moel A. Surf. Interface Anal., 1984, vol. 6, N 3, p. 116—128.
- [3] Гомоюнова М. В., Заславский С. Л., Пронин И. И. Письма в ЖТФ, 1980, т. 6, № 2, с. 93—96.
- [4] Doern F. E., Kover L., McIntyre N. S. Surf. Interface Anal., 1984, vol. 6, N 6, p. 282—285.
- [5] Anderson S. K., Howie A. Surf. Sci., 1975, vol. 50, N 1, p. 197—214.
- [6] Гомоюнова М. В., Konstantinov O. V., Shmulevitch I. A. Surf. Sci., 1981, vol. 108, N 2, p. 281—291.
- [7] Корблев В. В., Румянцев В. В., Дубов В. В. ФТТ, 1983, т. 25, № 12, с. 3527—3531.
- [8] Morin P. Surf. Sci., 1985, vol. 164, N 1, p. 127—138.

- [9] Дударев С. Л., Рязанов М. И. Поверхность, 1985, № 12, с. 5—12; 1987, № 2, с. 5—13.
- [10] Пронин И. И., Гомоюнова М. В., Бернацкий Д. П., Заславский С. Л. ПТЭ, 1982, № 1, с. 175—178.
- [11] Seach M. R., Dench W. A. Surf. Interface Anal., 1979, vol. 1, N 1, p. 2—11.
- [12] Рязанов М. И., Тилинин И. С. Исследование поверхности по обратному рассеянию частиц. М.: Энергониздат, 1985. 150 с.
- [13] Дударев С. Л., Рязанов М. И. ЖЭТФ, 1985, т. 89, № 5, с. 1685—1691.
- [14] Shimizu R. Japanese J. Appl. Phys., 1983, vol. 22, N 11, p. 1631—1642.
- [15] Дударев С. Л. Кристаллография, 1987, т. 32, № 2, с. 320—327.
- [16] Гомоюнова М. В., Пронин И. И., Shmulevitch I. A. Surf. Sci., 1984, vol. 139, N 2, p. 443—452.
- [17] Дударев С. Л., Рязанов М. И. ЖЭТФ, 1985, т. 88, № 2, с. 631—641.
- [18] Вергасов В. Л., Чуховский Ф. Н., Пинскер Э. Г. Кристаллография, 1987, т. 32, № 3, с. 575—585.
- [19] Radi G. Acta Crystallogr. A, 1970, vol. 26, N 1, p. 41—56.
- [20] Riley M. E., McCallum C. J., Biggs F. Atomic Data Nucl. Data Tables., 1975, vol. 15, N 5, p. 443—476.
- [21] Hall C. R., Hirsch P. B. Proc. Roy. Soc. A, 1965, vol. 286, N 1, p. 158—177.
- [22] Дударев С. Л., Рязанов М. И. ФТТ, 1987, т. 29, № 2, с. 612—614.
- [23] Гомоюнова М. В., Заславский С. Л., Пронин И. И. ФТТ, 1978, т. 20, № 9, с. 2788—2790.
- [24] Гребенчиков В. В., Козловский С. С., Коробочко Ю. С. и др. Тез. докл. XVII Всес. совещ. по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. М., МГУ, 1987, с. 24.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
23 марта 1988 г.