

ЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СТОЯЧИХ РЕНТГЕНОВСКИХ ВОЛН

И.А. Зельцер*, А.С. Карабанов**, Е.Н. Моос*** - д.т.н.

* 390027, ул. Новая, 51В, Рязань, Россия, ОАО «РЗМКП»;

** 390027, ул. Новая, 51В, Рязань, Россия, ООО «Кремниевые пластины»;

*** 390000, г. Рязань, ул. Свободы, д. 46,

Рязанский государственный университет им. С.А. Есенина.

Развиваются основы зондовой диагностики контактных покрытий герконов. Рассмотрены основные процессы, приводящие к «выбросу» электронов в низкоэнергетическую область рентгеновского фотоэлектронного спектра; проведено теоретическое и экспериментальное рассмотрение этих процессов и сделаны оценки их аналитическим возможностям для диагностики структуры приповерхностных областей кристаллов методом стоячих рентгеновских волн.

There is a foundation development of the probe diagnostics of contact coatings of reed switches. In the paper, the basic processes that lead to electron ejection into low-energy region of the X-ray photoelectronic spectrum have been considered; the theoretical and experimental investigations of these processes have been carried out and their analytical opportunities for diagnostics of structure of the near-surface areas of crystals have been estimated using the X-ray standing-wave method.

Введение

Известно, что важнейшие характеристики контактных покрытий, и, в частности, контакт в герконах обеспечивается самыми верхними атомными слоями. Информация о составе и структуре этих слоев может быть получена комплексом методов для диагностики поверхности [1-31], включающим в себя оже-спектральный анализ [6, 10] и метод стоячих рентгеновских волн [1].

Целью данной работы является развитие аналитических возможностей метода стоячих рентгеновских волн и изучение эмиссионных процессов, определяющих радиационную стойкость магнитоуправляемых контактов. Известно [32], что ослабление первичного рентгеновского пучка происходит, с одной стороны, в результате процессов когерентного и некогерентного рассеяния, а с другой, - в результате фотопоглощения, т.е. создания фотоэлектронов с последующим излучением спектра флюоресценции и (или) оже-электронов.

Часть фото- и оже-электронов преодолевают потенциальный барьер твердого тела и образуют рентгеновский фотоэмиссионный спектр (РФЭС).

Такие процессы некогерентного рассеяния рентгеновских фотонов на слабо- и сильносвязанных электронах, как соответственно комптон-эффект [32] и непрерывное резонансное комбинационное рассеяние (НРКР) [48], могут привести к трансформации спектра и перераспределению электронов в низкоэнергетическую (в основном) часть РФЭС.

Рентгеновские фотоны в процессе комбинационного рассеяния на экситонах [38] и фото-, оже-электроны в процессе рентгенолюминесценции [45], переходного излучения [31], электронно-фотонной эмиссии [46, 47] могут также порождать низкочастотное электромагнитное излучение (диссипация энергии с образованием оптических фотонов). При этом в оптическом диапазоне длин волн реализуется внешний фотоэффект. На границе твердого тела этот процесс становится селективным и для отдельных мод может иметь аномально высокое сечение (фотопоглощения). В зависимости от отношения ω/ω_p ($\omega < \omega_p$; $\omega = \omega_p$; $\omega > \omega_p$, где ω – частоты волны, ω_p – плазменная частота), можно выделить (по крайней мере) три причины аномальной фотоэлектронной эмиссии. Первая связана с диэлектрическим свойством поверхности: при $\omega < \omega_p$ значение диэлектрической проницаемости $\epsilon(z/\omega)$ должно проходить через нуль где-то в приповерхностной области. Поэтому в этой области классическое экранированное поле расходится. (Из точного квантомеханического расчета оно становится просто очень большим, что указывает на существование эффективного механизма диссипации энергии, падающей на поверхность волны [34]). Другие причины связаны с нелинейными эффектами в плазме твердого тела.

В области плазменного резонанса ($\omega = \omega_p$) также возможна диссипация электромагнитной волны, передача части ее энергии плазменным электронам (приповерхностной области кристалла) и последующая эмиссия электронов. Причем процессы этой диссипации и ускорения электронов могут носить аномальный характер в случае резонанса, локализованного в неоднородной плазме [39-41].

В области частот $\omega > \omega_p$ передача энергии поверхностным электронам из плазменных волн может происходить в результате затухания Ландау [35].

Однако, несмотря на такое многообразие процессов, происходящих при взаимодействии рентгеновского излучения с веществом, основной вклад в образование низкоэнергетической части РФЭС дают истинно-вторичные электроны (ИВЭ). Они же обеспечивают возникновение интенсивных спектральных линий с энергией менее 50 эВ. Образование ИВЭ происходит в результате каскадных процессов потери энергии собственно рентгеновских электронов при взаимодействии их с атомами мишени.

Фото- и оже-электроны, обладающие большими скоростями, при прохождении сквозь атомы вещества постепенно теряют свою энергию при столкновении с электронами атомов вещества. В результате генерируются новые электроны, создаются положительные ионы и вторичные, третичные и т.д. электроны с меньшими скоростями. Количество их в тысячи раз больше, чем количество инициирующих фото- и оже-электронов.

Такое формирование (аналитического) сигнала электронного выхода в низкоэнергетической части спектров в какой-то степени является гипотетическим. Это связано с тем, что большая часть процессов недостаточно изучена, например, свойства диэлектрической проницаемости поверхности [34, 43, 44], определяющей во многом процесс фотопоглощения.

Поэтому задачей данной работы является рассмотрение основных процессов, приводящих к перераспределению электронов в низкоэнергетическую область РФЭС под действием стоячих рентгеновских волн (СРВ), а также теоретическая и экспериментальная оценка возможности использования этих явлений для диагностики структурного совершенства приповерхностных областей кристаллов методом СРВ.

1. Идея и возможности метода СРВ

В последние двадцать лет идея использования стоячих рентгеновских волн (СРВ) для диагностики структуры поверхностных слоев была успешно реализована для различных типов вторичных излучений, возбуждаемых СРВ [1]. Метод СРВ, основанный на регистрации флюоресценции, теплового диффузного и комптоновского рассеяния, интенсивно развивался в основном за рубежом, а модификации метода, основанные на измерении внешнего (электронная эмиссия) и внутреннего (фото-ЭДС) фотоэффекта, связаны с работами М.В. Ковальчука и сотрудников, например [1-5]. Однако такие типы вторичных излучений, как ионная и электронная (низкоэнергетическая) компоненты эмиссии, в этих работах не рассматривались.

В период становления метода СРВ было приоритетным повышение пространственного разрешения по глубине. Это повышение естественным образом связывалось с использованием вторичных излучений с предельно малой глубиной выхода. Таким излучением считалась фотоэлектронная эмиссия. В результате развития этого направления были разработаны такие модификации, как метод интегральной фотоэлектронной эмиссии [1, 3], селективный по глубине метод СРВ [1, 2], метод дифракционной рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [1, 2], метод дифракционной рентгеновской оже-электронной спектроскопии [1, 2]. При этом СРВ-спектроскопия возникла в результате комбинации методов рентгеновской дифрактометрии с рентгеновской фото- и оже-электронной спектроскопией. Предельное пространственное разрешение метода было достигнуто при регистрации сигнала оже-электронов, возбужденных СРВ и составило 10-15 Å.

Наивысшее пространственное разрешение могут, очевидно, обеспечить методы ионной спектроскопии и метод стимулированной десорбции атомных частиц с поверхности при электронном, ионном и фотонном зондировании. Известны комбинации синхронного зондирующего облучения поверхности и регистрации десорбирующихся с поверхности ионов – метод фотостимулированной десорбции [6] (ФСД) (высокоэнергетический диапазон).

К высокоэнергетическому диапазону ФСД относится рентгеновское и синхротронное излучение. В этом диапазоне длин волн энергия фотона достаточна для ионизации основных уровней атомов твердого тела и ФСД-процесс происходит по механизму оже-распада основных вакансий [6].

Таким образом, в высокоэнергетическом диапазоне выход фотодесорбированных атомных частиц (ионов, нейтралей) является индикатором величины сечения фотоионизации соответствующего основного уровня. Из рассмотрения ионизационного механизма возбуждения ФСД [7, 9] следует возможность по изменению выхода фотодесорбированных атомных частиц при изменении угла дифракции выявить положение стоячей рентгеновской волны в кристалле (представляющей собой когерентную суперпозицию равных по амплитуде падающей и дифрагированной волн).

Такая структура поля возникает в частности в угловой области полного дифракционного отражения рентгеновских лучей в брэгговской геометрии на глубине проникновения рентгеновского излучения в кристалл. Интенсивность волнового поля стоячей волны модулирована в пространстве в направлении, перпендикулярном отражающим плоскостям, и выявляет периодичность

кристаллической решетки в этом направлении (рис. 1). Взаимное положение узлов стоячей волны и атомных плоскостей сильно зависит от угла падения рентгеновского пучка на кристалл внутри области полного отражения. При непрерывном изменении угла падения в этой области, имеющей величину нескольких угловых секунд, узлы (и пучности) стоячей волны передвигаются на половину межплоскостного расстояния.

Естественно, при этом интенсивность рентгеновского излучения в точке расположения атома резко меняется от нуля до максимального значения. Так как интенсивность фотоэффекта пропорциональна интенсивности поля рентгеновской волны на атоме, то описанное выше изменение интенсивности, связанное с изменением пространственного положения стоячей волны, может быть непосредственно зафиксировано фотоэмиссией атомных частиц (ионов, нейтралей) адслоя или самой мишени.

Более того, смещение анализируемого поверхностного слоя на долю периода стоячей волны приведет к нарушению хода ее движения через атомные плоскости, формирующие вторичный сигнал при изменении угла падения. Это сразу же можно увидеть по изменению формы кривой интенсивности выхода ФСД. Например, при регистрации ионной эмиссии выявляется положение примесных атомов, адсорбированных на поверхности кристалла.

В работах [7-9] рассмотрена возможность использования этого явления для создания нового ионного метода СРВ, основанного на измерении угловой зависимости ионной эмиссии в условиях динамической дифракции рентгеновских лучей. Этот метод является комбинацией методов ФСД и рентгеновской дифрактометрии и предназначен для изучения структуры самого верхнего атомного слоя.

Однако для снижения неоднозначности в интерпретации экспериментальных результатов, получаемых с помощью ионного метода СРВ, необходимо производить учет вклада истинно вторичных электронов (ИВЭ) в общий сигнал десорбирующих ионов [8, 9]. Хотя изучению явления истинно вторичной электронной эмиссии (ИВЭЭ) посвящено значительное количество работ, например [10, 11], особенности ИВЭЭ в условиях дифракции рентгеновских лучей в них не рассматривались. Поэтому одной из задач, решаемых в данной работе, является исследование закономерностей ИВЭЭ под действием СРВ.

2. Эмиссия истинно вторичных электронов

Получим выражение для выхода ИВЭ из нарушенного поверхностного слоя кристалла в условиях брэгговской дифракции. При облучении твердого тела рентгеновскими фотонами происходит возбуждение его электронной подсистемы. При этом потенциальная энергия электронного возбуждения переходит в кинетическую энергию эмитируемых с поверхности твердого тела атомных частиц, электронов и фотонов. Собственно рентгеновские быстрые фотоэлектроны могут возбуждаться при достаточной энергии фотонов со всех оболочек, включая К-оболочку. Образовавшиеся при этом вакансии заполняются электронами с испусканием рентгеновских фотонов, либо оже-электронов. Угловая зависимость рождения монокинетических фото- или оже-электронов на глубине z от поверхности кристалла в условиях симметричной брэгговской дифракции рентгеновских лучей описывается выражением [12, 13]:

$$\alpha_v(z, \theta) = I_0(z, \theta) \{1 + |R(z, \theta)|^2 + 2 \operatorname{Re}[(\chi_{i\bar{n}} / \chi_{i0}) R(z, \theta) \exp(i \varphi(z) - W(z))]\}, \quad (2.1)$$

где θ – угол отклонения от точного положения Брэгга; $I_0(z, \theta)$ – интенсивность преломленной волны; χ_{i0} $\chi_{i\bar{n}}$ – Фурье-компоненты тензора поляризуемости; $R(z, \theta)$ – амплитуда брэгговского отражения; $\varphi(z) = (2\pi/d)u(z)$; $u(z)$ – смещение атомных плоскостей от идеальных положений; d – межплоскостное расстояние; $e^{-W(z)}$ – статистический фактор Дебая-Валлера.

При движении к поверхности кристалла монокинетические собственно рентгеновские электроны рассеиваются (в результате упругого взаимодействия с экранированным кулоновским полем атомных ядер) и одновременно теряют часть своей энергии в результате дискретных неупругих столкновений. Основной характеристикой процесса выхода фото-, оже-электронов к поверхности твердого тела является функция влияния $P(z, \Delta E_1)$. Она определяет величину вклада тонкого слоя, расположенного на глубине z , в интенсивность выхода рентгеновских электронов в энергетическом интервале $(E_1, E_1 + \Delta E)$, которая может быть описана следующей формулой [12, 13]:

$$\alpha_1(\theta) = \int_0^{\infty} P(z, E) \alpha_v(z, \theta) dz. \quad (2.2)$$

Существует прямая связь между величиной потерь кинетической энергии фото- и оже-электронов и длиной их пути к поверхности твердого тела. Электроны с малой потерей кинетической

энергии выходят из слоев, непосредственно прилегающих к поверхности, а электроны, потерявшие часть своей энергии, рождаются в глубине кристалла. Функция влияния $P(z, \Delta E_1)$, зависящая от величины энергетических потерь электрона при движении к поверхности, была впервые вычислена применительно к методу конверсионной мессбауэровской спектроскопии при прямом численном моделировании методом Монте-Карло [14], а затем экспериментально определена при разработке селективного по глубине метода СРВ [15-18]. Эта функция является немонотонной и достигает максимального значения на определенной глубине. В результате потери энергии первичными электронами при движении их к поверхности, в каскадном процессе генерируются ИВЭ ($0 < E < 50 \text{ эВ}$). Для определения выхода ИВЭ рассмотрим два этапа процесса ИВЭЭ. Первый, возбуждение внутренних вторичных электронов, второй – их выход. Обычно в полуфеноменологических [19, 20] и транспортных [21, 22] теориях ИВЭЭ для характеристики этапа возбуждения используется функция плотности возбуждения $n(x)$, а для характеристики выхода – функция вероятности выхода $W(x)$. Получено выражение для выхода ИВЭ:

$$I_2 = DN I_{2S} \text{ и } I_{2S} = \int_0^{\infty} W(x)n(x)dx, \quad (2.3)$$

где I_{2S} – плотность вторичных электронов, падающих на барьер из объема кристалла; D – коэффициент прохождения барьера (прозрачность барьера), характеризующий его форму; $N = E_2 / (V + E_2)$ [19]; V – высота потенциального барьера границы твердое тело – вакуум; E_2 – кинетическая энергия вторичного электрона; $W(x) \sim e^{-x/\lambda}$ [19]; λ – длина свободного пробега при неупругих взаимодействиях.

При получении выражения для выхода ИВЭ исходим из следующих допущений и ограничений: 1. ИВЭ, выходящие в вакуум, не испытывают столкновений в кристалле, т.е. возбужденные электроны выходят из приповерхностного слоя толщиной, равной примерно λ (в котором $W(x) = 1$, $n(x) = \text{const}$). Такое допущение следует из закономерности парных взаимодействий возбужденных ИВЭ с электронами проводимости (в металлах) и валентной зоны (в полупроводниках) [19]. С ними согласуются малые значения глубин выхода (порядка 3-10 атомных слоев), а также малые значения коэффициентов ИВЭЭ δ для металлов и собственных полупроводников [19, 20]. 2. ИВЭ возбуждается монокинетическим потоком собственно рентгеновских электронов с энергией E_1 , приблизительно равной 100 эВ. Это соответствует выводам [19], согласно которым вероятность возбуждения электрона твердого тела растет по мере замедления первичного электрона и достигает максимума при $E_1 \approx 100$ эВ. Поэтому наибольшее число ИВЭ образуется в конце ионизационного пробега рентгеновского электрона.

Отсюда с учетом формул (2.1 – 2.3) можно получить выражение для угловой зависимости интенсивности выхода ИВЭ в интервале энергии ($E_2, E_2 + \Delta E$):

$$\alpha_2(\theta) = \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_1(\theta), \quad \alpha_1 = D(\theta) / D(\infty), \quad \alpha_2 = (E_2 + V(\infty)) / (E_2 + V(\theta)), \quad \alpha_3 = \varepsilon(\theta) / \varepsilon(\infty). \quad (2.4)$$

Здесь $\varepsilon(\theta)$, $\varepsilon(\infty)$ – эффективности фотокатода в области дифракции и вне нее ($\alpha_3 \approx 1$). Рассмотрим, какие особенности имеют параметры D , V потенциального барьера твердого тела в области дифракции.

Прозрачность барьера D характеризует прохождение электронов поверхности потенциального барьера. Корректных вычислений этого коэффициента из квантовомеханических принципов нет. Поэтому актуально изучение влияния этого фактора на экспериментальные спектры и угловые зависимости интенсивности выхода ИВЭ. Это важно не только для метода СРВ, но и для других методов диагностики поверхности, основанных на энергодисперсионных измерениях электронного выхода.

На границе связь электрона твердого тела с решеткой обусловлена полем сил потенциального барьера, которое, в свою очередь, формируется решеткой и электронами поверхности. Любое внешнее воздействие, например, рентгеновское облучение, приводящее к изменению состояния электрона, должно изменить форму рассеивающего потенциала, точнее, его тонкую структуру. При этом возможно возникновение потенциального микробарьера (уступа) [30], толщина которого сопоставима с де-бройлевской длиной волны ИВЭ ($\approx 0,5$ нм). Это приводит к повышению прозрачности D и, по мнению авторов [28], можно указать, по крайней мере, две причины, по которым прозрачность потенциального барьера D может зависеть от освещения. Во-первых, изменения поверхностного заряда при освещении, вызванные как непосредственно взаимодействием света с поверхностными состояниями, так и перезарядкой последних при изменении изгиба энергетических зон, приведут к вариации структуры потенциала на границе и повлияют на D . Во-вторых, изменение D при освещении определяется участием частиц в рекомбинационных процессах на поверхности полупроводника, которое так же зависит от изгиба энергетических зон [28].

При зондировании поверхности твердого тела рентгеновскими фотонами происходит возбуждение его электронной подсистемы. Потенциальная энергия электронного возбуждения может переходить в кинетическую энергию эмитируемых поверхностью твердого тела частиц. При этом механизм образования и выхода электронов зависит от их местоположения. Электронную подсистему твердого тела можно условно разделить на две части, отличающиеся квантомеханическим состоянием: первую, поверхностную, где электроны находятся в поле сил барьера, и вторую, объемную, в поле сил ионного остова решетки. Хотя эти части взаимодействуют между собой, механизмы генерации электронов в этих слоях и выход электронов из них разные. Можно предположить, что избыток полученной энергии от рентгеновских фотонов, поверхностные электроны передают электронам решетки, при этом «горячие» электроны, отражающиеся от потенциального барьера, будут перемещаться по направлению к поверхности, а «холодные» - в противоположном направлении. Возникающие конвекционные электронные потоки могут привести к локальной вариации (структурированию) плотности электронного облака и даже его пространственным колебаниям вдоль направления по нормали к поверхности. Эти потоки могут также привести к изменению формы потенциального барьера (появления тонкой структуры), а при достижении критического уровня возбуждения электроны могут эмитировать.

Такая эмиссионная модель является поляризационно-селективной, так как выход электронов возможен, по-видимому, если электрический вектор рентгеновской волны имеет составляющую перпендикулярную к поверхности. Отсюда можно, видимо, по-новому объяснить селективный или векториальный фотоэффект [19, 29]. Фототок пропорционален количеству поглощенной энергии в слое, эмитирующем медленные электроны, т.е. в нашем случае должен зависеть от ориентации кристалла и СРВ. При изменении угла дифракции это положение будет изменяться. Например, при совмещении пучности СРВ с поверхностью кристалла интенсивность выхода медленных электронов будет максимальна, а при совпадении поверхности кристалла с узлом СРВ – минимальна (рис. 1).

По схеме [12] можно получить выражение для интенсивности выхода медленных электронов при поверхностном механизме внешнего рентгеновского фотоэффекта. Вид его соответствует формуле для интенсивности выхода атомных частиц под действием СРВ [8].

Высота потенциального барьера V при рентгеновском возбуждении электронной подсистемы твердого тела может измениться в результате процесса ФСД [6] и фотovoltaических эффектов [23-28]. В этом случае формулу (2.4) для коэффициента α_2 можно преобразовать к виду:

$$\alpha_2 = [1 + (\Delta V(\theta)/(E_2 + V(\infty)))]^{-1}, \Delta V(\theta) = V(\theta) - V(\infty), \Delta V(\theta) = \Delta V_{\text{ФСД}} + \Delta V_{\text{ФВЭ}}, \quad (2.5)$$

где $\Delta V(\theta)$ – изменение величины потенциального барьера V под действием СРВ, $\Delta V_{\text{ФСД}}$ и $\Delta V_{\text{ФВЭ}}$ вклады в $\Delta V(\theta)$ от ФСД-процесса и фотovoltaических эффектов. Соответствующее выражение для изменения потенциального барьера под действием стоячей волны [6]: $\Delta V_{\text{ФСД}} = 2\pi P_A N_S \Delta\theta$, где P_A – дипольный момент адсорбата; N_S – максимальное число мест адсорбции на единицу площади, а $\Delta\theta$ – изменение степени заполнения (доля занятых мест).

Поверхностная ЭДС является однозначной функцией равновесного поверхностного потенциала и объемного уровня инжекции. Измерение контактной разности потенциалов - поверхностных фото-ЭДС (ε_n) применимо для измерения поверхностного электростатического потенциала и его изменения при облучении поверхности [26]: $\varepsilon_n = \Delta V_{\text{ФВЭ}}$. Поверхностную фото-ЭДС следует рассматривать как разновидность вентильной фото-ЭДС [26, 27]. Для условий дифракции рентгеновских лучей разработан метод структурной диагностики [23-25], позволяющий изучать структурное совершенство в активной области полупроводниковых барьерных структур и определять кинетические характеристики полупроводников. Для вентильной рентгено-ЭДС получено [25]:

$$\varepsilon(\theta) = \frac{1}{2} \beta [1 - P_R(\theta)] \frac{KT}{I_S S_{n-p}} I_0 S \frac{\mu(\theta)}{\mu(\theta) + \frac{1}{L}},$$

где $P_R(\theta)$ – коэффициент отражения рентгеновского излучения от поверхности образца; $\mu(\theta)$ – интерференционный коэффициент затухания, I_0 – поток падающих на кристалл рентгеновских фотонов, β – квантовый выход, S – сечение пучка рентгеновских лучей, T – температура, I_S – ток насыщения, L – диффузная длина неосновных носителей, S_{n-p} – площадь n-p перехода. Величина эффекта зависит от соотношения между длиной экстинкции L_{ex} и диффузионной длины L .

В предельных случаях это выражение преобразуется к виду [25]:

$$\varepsilon(\theta) \sim 1 - P_R(\theta), \text{ если } L \gg L_{\text{ex}} \text{ и } \varepsilon(\theta) \sim |E_0 + E_n(\theta)|^2, \text{ если } L \ll L_{\text{ex}},$$

где E_0, E_n – амплитуды электрических полей рентгеновских волн - падающей и дифрагированной, соответственно. Чаще выполняется условие $L \gg L_{\text{ex}}$. Тогда кривая для фото-ЭДС ($\varepsilon(\theta) = \varepsilon_n$) есть обращенная кривая интенсивности отражения рентгеновских лучей. Этот эффект должен быть замечен для очень медленных ИВЭ, имеющих кинетические энергии порядка величины ΔV (т.е. $E_2 \approx 0,1-1\text{В}$). Таким образом, образование ИВЭ зависит от интенсивности выхода фотоэлектронов,

покидающих кристалл с энергией ≈ 100 эВ (т.е. зависит от структуры волнового поля на глубине кристалла). Процесс выхода ИВЭ определяется параметрами потенциального барьера D , V и может зависеть от кинетических характеристик полупроводникового кристалла (например, диффузионной длины L). Воздействие СВ на электроны, находящиеся в поле сил барьера, может привести к эмиссии (но это не ИВЭ), их выход определяется структурой волнового поля на поверхности кристалла и состоянием самой поверхности.

3. Фотоэмиссия квазидвумерных структур

Интенсивность аналитического сигнала в методе СВ зависит от напряженности электромагнитных полей на границе твердого тела. Амплитуда этих полей обычно рассчитывается из уравнений Максвелла в рамках электродинамики конденсированных сред и динамической теории дифракции рентгеновских лучей [12, 31, 32].

Достаточен ли такой подход при рассмотрении фотоэмиссии квазидвумерных структур в условиях дифракции рентгеновских лучей на расстоянии нескольких ангстрем от поверхности кристалла.

С точки зрения микроскопической физики поверхности, макроскопическое поле, описываемое теорией Максвелла, имеет разрывность нормальной составляющей напряженности электрического поля \vec{E} на поверхности. Это свойство вытекает из условия $\Delta \vec{D} = 0$. Важно при этом соотношение \vec{D} и \vec{E} , которое можно получить при разумном приближении для диэлектрической проницаемости [34].

Существуют два подхода описания диэлектрических свойств поверхности. Первый подход, учитывающий микроскопические свойства поверхности, достаточно сложен и заставляет использовать дополнительные предположения, сужающие область применимости результатов. Например, в [42] развит метод расчета, позволяющий учитывать влияние пространственной дисперсии и микроскопических свойств поверхности на оптические характеристики границы металл-вакуум. Метод основывается на использовании схемы краевой задачи Римана. Уравнения перестраиваются таким образом, что в них входят только медленно меняющиеся вблизи поверхности компоненты электромагнитного поля. При этом наблюдаемые величины выражаются через спектральные характеристики неограниченного металлического кристалла и интегральные характеристики поверхности.

Второй подход - феноменологическое описание диэлектрических свойств поверхности, аналогичный феноменологическому описанию объемных свойств с помощью диэлектрической проницаемости, который, по мнению автора [43], более полезен в макроскопической электродинамике. Им показано, что для процессов отражения и преломления волн или распространения поверхностной волны отличие свойств произвольного тонкого приповерхностного слоя от свойств остального вещества может быть описано феноменологически введением поверхностной диэлектрической проницаемости. Исследованы свойства поверхностной диэлектрической проницаемости и ее влияние на поверхностные волны. Обосновано, что существование приповерхностного слоя с отличными от остального вещества свойствами приводит к возможности существования поверхностных волн, не возникающих на чистой поверхности.

Таким образом, второй подход описания приповерхностного слоя может позволить связать друг с другом результаты различных электродинамических методов исследования поверхности. Однако в случае фотоэмиссии, когда влияние микроскопических свойств поверхности является определяющим, предпочтение следует отдавать первому подходу. Особенно это актуально для экспериментально апробированных модельных представлений (например, модель «Желе» [34]).

В модели полубесконечного «Желе», проницаемость описывается выражением [34]:

$$\varepsilon(z/\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 n(z)}{\omega^2 n(\infty)} \quad (3.1)$$

и является промежуточной по ее величине между соответствующими значениями для вакуума и металла. Здесь $n(z)$ представляет собой профиль распределения заряда в желе, пребывающем в основном состоянии, ω_p - плазменная частота, ω - частота внешнего поля, действующего на поверхность желе. Видим, что при $\omega < \omega_p$ величина $\varepsilon(z/\omega)$ уменьшается до нуля в приповерхностной области. Следовательно, в этой точке классическое экранированное поле расходится. Из более точной квантомеханической модели оно становится просто очень большим [34].

При $\omega > \omega_p$ падающая плоская волна с частотой ω способна возбудить объемные плазмоны. Это происходит благодаря тому, что на поверхности нарушается симметрия, связанная с запретом,

налагаемым трансляционной инвариантностью на одновременное существование поперечного электромагнитного поля (прошедшей волны) и продольного электромагнитного поля (плазменной волны). Такая модель диэлектрической проницаемости помогает понять результаты самосогласованных расчетов синфазных и противofазных составляющих нормальной компоненты электрического поля с частотой ω на поверхности желе (полученные при решении задачи о воздействии внешнего поля с частотой ω на поверхность желе [36]). Синфазная часть поля не содержит ничего неожиданного: для частот ниже ω_p результат похож на сглаженный вариант классического ступенчатого разрыва. На частотах выше плазменной преобладает поле плазмонов. Новые явления проявляются с той частью электрического поля, которая осциллирует со сдвигом по фазе на 90° относительно падающей волны. При частотах $\omega < \omega_p$ сдвинутое по фазе электрическое поле резко возрастает у самой поверхности [36]. По мнению автора [34], это влияние указывает на эффективный механизм диссипации энергии (поверхность «впитывает» энергию падающей волны). Механизм такой абсорбции зависит от частоты падающего излучения. Для света – это генерация электронно-дырочных пар, и эксперименты по фотоэмиссии [37] в этом частотном диапазоне подтверждают, что указанный [34, 36] рост поля имеет физический смысл.

Рассмотрим возможность реализации рассмотренного механизма фотоэмиссии электронов в рентгеновском диапазоне длин волн.

Известно, что в процессе комбинационного рассеяния рентгеновских лучей в кристаллах образуются реальные экситоны (поляритоны) [38]. Типичные для «электронных» экситонов (экситонов, слабо связанных с колебаниями решетки) значения энергии лежат в пределах $\hbar\omega \sim 1 \div 5$ эВ, а ширины соответствующих им энергетических зон составляют примерно 0,01–1 эВ. (Для сравнения: при рассеянии на свободных электронах изменение энергии рентгеновского фотона

$\hbar\omega \approx \frac{\hbar\omega_r}{2mc^2} \Phi^2 \hbar\omega_r$, при $\Phi \sim 1^\circ$ и $\lambda_r \sim 3 \text{ \AA}$ составляет $\hbar\omega \sim 4 \cdot 10^{-4}$ эВ. Здесь ω_r - частота рентгеновской волны, Φ - угол между волновыми векторами падающей и рассеянной волн рентгеновского излучения.)

Излучение экситонов рентгеновскими фотонами можно считать одним из видов черенковского излучения, которое может порождать электромагнитное поле (пакет волн) при своем распространении в среде. Интенсивность такого излучения не равна нулю только при учете нелинейности. В этом случае пакет волн очевидно эквивалентен некоторому излучателю, который движется в среде со скоростью, равной скорости пакета, т.е. групповой скорости $v_{гр}$ [38].

Эффект нелинейности возможен, если действующее на кристалл внешнее поле больше или сравнимо с эффективным внутренним полем мультиполей зарядов, составляющих кристаллическую решетку. Электроны внутри вещества находятся в различных состояниях, и для них эффективное внутреннее поле будет различным. Например, действующее на электрон оболочки многоэлектронного атома эффективное внутреннее поле во много раз превышает поле, действующее на валентный электрон или электрон проводимости. Поэтому возможна ситуация, в которой макроскопическое поле не является малым по сравнению с наименьшими из эффективных внутренних полей. Величина эффективности внутренних полей различна для поверхностных и объемных электронных состояний. Связь электронов границы твердого тела с решеткой обусловлена полем сил потенциального барьера, а в объеме – периодическим полем ионного остова, поэтому электронную подсистему твердого тела можно условно разделить на две части (отличающиеся квантомеханическим состоянием находящихся в них электронов): квазидвумерную поверхностную и трехмерную объемную. Взаимодействие поверхностных и объемных электронов с рентгеновским излучением будет происходить по-разному. Для электронов, находящихся на границе кристалла, возможна ситуация, когда электромагнитное поле рентгеновского излучения сравнимо с эффективным внутренним полем, действующим на поверхностные электроны. Нелинейный оптический отклик может иметь место на поверхности полубесконечной системы, даже если в объеме он запрещен, что обусловлено как нарушением симметрии, так и неоднородностью электрических полей вблизи поверхности [34]. В результате физические процессы, происходящие на квазидвумерных структурах, должны иметь нелинейный характер (например, реализуется механизм комбинационного рассеивания рентгеновских лучей [38], и в расчетах необходим учет нелинейных по полю слагаемых).

Для свободных электронов (к поверхностным электронам справедливо приближение свободных электронов) комбинационное рассеяние рентгеновских лучей описывается выражением [38]:

$$\frac{d\sigma_k}{d\sigma_0} = 2 \frac{\hbar\omega_r}{mc^2} \frac{\omega_r}{\omega_p} \sin^2 \frac{\Phi}{2}, \quad (3.2)$$

где σ_k - сечение комбинационного рассеяния, σ_0 - сечение рассеяния на свободных электронах, ω_r - частота рентгеновского излучения.

При $\Phi \approx 3^\circ$, $\hbar\omega_r \sim 5 \cdot 10^3$ эВ ($\lambda_r \sim 3$ Å) и $\hbar\omega_p \sim 10$ эВ, отношение $\frac{d\sigma_k}{d\sigma_0} \sim 10^{-2}$.

В случае связанных электронов выражение для нормированного сечения комбинационного рассеяния таково [38]:

$$\frac{d\sigma_k}{d\sigma_0} = 16\pi \frac{\omega_r^2}{\omega_p^2} \frac{|D_{0;0l}|}{mc^2 V} \sin^2 \frac{\Phi}{2} \cos^2 \varphi \quad (3.3)$$

где $|D_{0;0l}|$ - сила осциллятора перехода; V - объем ячейки; φ - угол между \vec{k} и \vec{l} ; \vec{e} - единичный вектор, характеризующий поляризацию волны экситона.

Например, для антрацена $|D_{0;0l}|/e \approx 3 \cdot 10^{-8}$ см и для этого кристалла, полагая $V \approx 125 \cdot 10^{-24}$ см³, $\Phi \sim 3^\circ$, $\cos^2 \varphi \approx 1/3$, $\omega_r/\omega_0 \approx 5 \cdot 10^2$, находим, что $\frac{d\sigma_k}{d\sigma_0} \approx 4 \cdot 10^{-3}$.

Таким образом, в результате эффекта нелинейности пакет рентгеновских волн способен породить черенковское излучение с частотой $\omega < \omega_p$. В результате существования в данном частотном диапазоне эффективного механизма диссипации энергии [34] поверхность аккумулирует энергию экситонной волны, обеспечивающей диссипацию через эмиссию поверхностных электронов. Акту испускания поверхностного электрона предшествует процесс передачи ему энергии активации от экситона, которая должна быть не меньше работы выхода.

Для области частот $\omega > \omega_p$, также возможна эмиссия поверхностных электронов под действием СВВ с передачей энергии поверхностным электронам из плазменных волн в результате затухания Ландау [35]. Эффект передачи энергии поверхностному электрону от плазменной волны селективен по скоростям электронов, т.е. энергия передается только тем электронам, которые имеют скорость в окрестности фазовой скорости распространения плазменной волны v_ϕ .

Дисперсное выражение для плазменных возмущений имеет следующий вид [35]:

$$\omega = \omega_p \left(1 + i \frac{\pi}{2} \frac{\omega_p}{k^2} \left[\frac{df_0}{dv} \right]_{v=v_\phi} \right) \quad (3.4),$$

где $k = 2\pi/\lambda$, λ - длина плазменной волны, f_0 - одномерное максвелловское распределение, v - скорость плазменного электрона, а

$$\frac{df_0}{dv} = \frac{2v}{\sqrt{\pi} v_{тепл}^3} \exp\left(-\frac{v^2}{v_{тепл}^2}\right) \quad (3.5).$$

Декремент затухания $J_m(\omega)$ определяется формулой:

$$J_m(\omega) = -\sqrt{\pi} \omega_p \left(\frac{\omega_p}{k v_{тепл}} \right)^3 \exp\left(-\frac{\omega_p^2}{k^2 v_{тепл}^2}\right) \exp\left(-\frac{3}{2}\right), \quad (3.6)$$

$$J_m\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right) = -0,22 \sqrt{\pi} \left(\frac{\omega_p}{k v_{тепл}} \right)^3 \exp\left(-\frac{\lambda^2}{8\pi^2 \lambda_D^2}\right), \quad (3.7)$$

где λ_D - дебаевский радиус экранирования.

Так как величина $J_m(\omega)$ отрицательна, то существует бесстолкновительное затухание плазменных волн (затухание Ландау). Из уравнения (3.7) очевидно, что при $\lambda < \lambda_D$ затухание чрезвычайно мало, а при $\lambda > \lambda_D$ оно значительно [35].

Таким образом, взаимодействие рентгеновского излучения с поверхностью твердого тела в частотном диапазоне $\omega > \omega_p$ может привести к эмиссии поверхностных электронов в вакуум. При этом кинетическая энергия рентгеновских фотонов преобразуется в энергию плазменных колебаний, которая в результате затухания Ландау, в свою очередь, преобразуется в кинетическую энергию эмитированных электронов. При этом энергия активации, передаваемая плазменной волной электрону, должна быть больше работы выхода.

В области плазменного резонанса $\omega = \omega_p$ также возможна диссипация электромагнитной волны и передача части ее энергии плазменным электронам приповерхностной области твердого тела с последующей эмиссией этих электронов в вакуум. Причем процессы этой диссипации и ускорения электронов могут носить аномальный характер в случае резонанса локализованного в неоднородной плазме [41].

Такому требованию, на наш взгляд, удовлетворяет плазма приповерхностной области твердого тела, где возможны разряжения неоднородности с характерным размером $a \ll \lambda$, где λ - длина волны свободного пробега электронов.

Согласно [39] при распространении электромагнитных волн в неоднородном слое разреженной плазмы выделяется область плазменного резонанса, где частота волны ω совпадает с собственной частотой плазмы $\omega_p(z)$. В этой области интенсивно возбуждаются плазменные колебания, развивается модуляционная неустойчивость, эффективно ускоряются электроны. В результате падающая на приповерхностный слой волна рассеивается, причем значительная часть ее энергии идет на ускорение электронов.

Процессы, определяющие ускорение электронов, подробно исследовались в [40]. Ускорение связывается с образованием в плазме на нелинейной стадии развития модуляционной неустойчивости стрикционных ямок плотности кавитонов, заполненных локальными сгустками осциллирующего электрического поля. При пересечении кавитона быстрые электроны увеличивают свою энергию. Ускорение носит локальный характер и происходит в сравнительно тонком плазменном слое в окрестности точки плазменного резонанса $\omega = \omega_p(z_p)$.

Однако, как показано в работе [41], процесс ускорения этим не заканчивается. Хотя толщина ускоряющего плазменного слоя обычно много меньше длины свободного пробега электронов, ускоренный в слое электрон вследствие рассеяния из-за соударений может вернуться к этому слою. Пройдя его, электрон вновь увеличит свою энергию, а затем процесс повторяется. Рост энергии электронов происходит до тех пор, пока теряемая ими вследствие соударений энергия не сравняется с приобретенной в ускоряющем слое. В результате многократного прохождения электронов через слой эффект их ускорения в области плазменного резонанса значительно усиливается.

Возможен еще один механизм активации поверхностных электронов. Он связан с изменением свойств твердого тела на поверхности (например, изменение диэлектрической проницаемости - формула (3.1)). Эти изменения являются причиной так называемого «переходного излучения» [31], физический механизм которого заключается в следующем. Если заряд движется равномерно в неоднородном веществе, и его скорость меньше порога образования излучения Черенкова $v < c/\sqrt{\epsilon}$, то неоднородность вещества изменяет условия интерференции полей от разных участков траектории заряда в точке наблюдения. Взаимного погашения полей не происходит и возникает излучение [31]. Такими излучателями при взаимодействии рентгеновского излучения с поверхности твердого тела могут быть быстрые фото- и оже-электроны, рожденные при неупругих соударениях преимущественно на глубине порядка длины свободного пробега.

Интенсивность переходного излучения при пересечении зарядом поверхности образца логарифмически растет с энергией в ультрарелятивистском случае и линейно зависит от энергии для нерелятивистского заряда [31]. Поэтому вкладом низкоэнергетических фото- и оже-электронов, рожденных на глубине кристалла, в интенсивность переходного излучения можно пренебречь.

Пакет электромагнитных волн при учете нелинейности тоже является зарядом-излучателем [38], поэтому при пересечении поверхности твердого тела рентгеновские фотоны могут также как фото- и оже-электроны инициировать «переходное» излучение.

Рентгеновские фото- и оже-электроны могут инициировать процессы рентгенолюминесценции [45] и электрон-фотонной эмиссии [46, 47], в результате которых может также образоваться световое излучение.

Явление рентгенолюминесценции известно достаточно давно и используется для спектрального анализа кристаллов [45]. В связи с тем, что оптические методы регистрации аналитического сигнала люминесценции сравнительно хорошо развиты, представляется перспективным проведение экспериментов по измерению выхода рентгенолюминесценции в

условиях дифракции рентгеновских лучей. Эти исследования позволят расширить аналитические возможности метода СРВ (например, локализовать примесные центры).

В отличие от рентгенолюминесценции, эксперименты по электрон-фотонной эмиссии стали возможными лишь в последнее двадцатилетие в связи с развитием методов регистрации слабых световых сигналов и способов получения атомно-чистых поверхностей в сверхвысоком вакууме. В понимании механизма электрон-фотонной эмиссии достигнут определенный прогресс, связанный, в первую очередь, с выяснением того обстоятельства, что при частотах $\omega < \omega_p$ основной вклад в спектры электрон-фотонной эмиссии вносит межзонная излучательная рекомбинация неравновесных носителей [46]. Вопросы о вероятности переходов и времени жизни неравновесных носителей рассмотрены в [47].

Особый интерес для фотоэмиссии квазидвумерных структур представляет собой непрерывное резонансное комбинационное (рамановское) рассеяние (НРКР) рентгеновского излучения [48-52], потому что этот процесс сопровождается непосредственным «выбросом» атомных электронов в низкоэнергетическую часть РФЭС. В зависимости от условий эксперимента (например, рассеивается ли первичное или вторичное флуоресцентное излучение; вещество мишени имеет порядковый номер $Z < 30$ или $Z > 30$) значимость этого эффекта может возрастать или уменьшаться.

Резонансное комбинационное рассеяние (РКР) рентгеновского излучения представляет собой вид рассеяния при энергии квантов, находящейся в резонансе с энергией внутренних уровней атомов, т.е. на сильно связанных атомных электронах. Положение спектральных линий рассеянного излучения при этом сдвинуто в низкоэнергетическую область на величину энергии связи более внешних уровней атома и не зависит от угла рассеяния [52].

Механизм процесса РКР рентгеновского излучения с энергией, близкой к энергии К-уровня атома, представлен в [48, 49] как «выброс» атомного электрона более внешнего L-уровня с малой кинетической энергией и появление линии рассеянного излучения, смещенного от энергии первичного излучения в область более низких энергий на величину энергии связи L-электронов. Позднее в [50, 51] более корректно раскрыт механизм РКР как процесс образования виртуальной К-вакансии в результате поглощения кванта с энергией, недостаточной для реальной К-вакансии. Затем идет распад этого промежуточного состояния, образование конечной L-вакансии и «выброс» электрона в непрерывный спектр выше энергии, соответствующей уровню Ферми (непрерывное РКР), или на свободный дискретный уровень атомно-молекулярной системы (дискретное РКР).

При НРКР для К-уровня атома энергия электрона, выбрасываемого в непрерывный спектр за уровнем Ферми, определяется как [52]

$$E_e = E_1 - E_2 - (E_L - E_F),$$

где E_e – энергия электрона; E_1 – энергия первичного излучения; E_2 – энергия НРКР-излучения; $(E_L - E_F)$ – энергия связи какого-либо из L-электронов.

В соответствии с законом сохранения энергии для НРКР, энергия фотоэлектрона может принимать любое значение в пределах от 0 до $E_1 - (E_L - E_F)$, т.е. спектр НРКР-излучения непрерывен до верхнего предела, определяемого значением E_2 , соответствующего случаю нулевой энергии фотоэлектронов и равного $E_2 = E_1 - (E_L - E_F)$. Это значение определяет порог и, вместе с тем, максимум в спектрах НРКР [52]. Особенности процесса НРКР объясняются как полуклассической [48, 49], так и квантовой механикой [50-52].

Согласно квантовой теории, при значительной расстройке резонанса полное сечение НРКР для К-L канала обратно пропорционально величине $\Delta E = E_K - E_L$ [52]:

$$\sigma_{\text{НРКР}}(E_1) = \frac{C_K''}{\Delta E},$$

где $C_K'' \approx 0,256(1 + \Gamma_{K\epsilon} / \Gamma_{K\gamma}) S_K W_K E_K$; S_K – сила К-осцилятора; $\Gamma_{K\epsilon}$ и $\Gamma_{K\gamma}$ – соответственно оже- и радиационная ширина К-уровня; W_K – выход К-флуоресценции.

Для тяжелых элементов при $Z > 50$ [52]:

$$C_K'' \approx 0,256 S_K W_K E_K.$$

В работе [52] обобщены результаты теории и экспериментов, выполненных на основе монохроматического излучения рентгеновских трубок или синхротронного излучения. Показана возможность практического использования эффекта РКР для высокочувствительного элементно-фазового анализа вещества. Основой фазового анализа химических соединений по спектрам РКР-излучения является зависимость в области резонанса энергетического смещения линий РКР относительно соответствующих линий флуоресцентного излучения (Φ) от химического сдвига уровня излучения атома. (Положение линий Φ -излучения слабо зависит от химического сдвига) [52].

Однако разделение линий НРКР и Ф-излучений возможно лишь при разрешении детектора порядка нескольких электрон-вольт. Полупроводниковый детектор не дает такого разрешения. Поэтому для регистрации сдвига используют кристалл-монокроматор. Другим способом изучения химических связей атомов является использование отношения интенсивностей разрешенных линий НРКР и Ф. Например, при изменении $\Omega_k = E_l/E_k$ на 1% отношение $N_{НРКР}/N_\Phi$ плотностей потоков квантов НРКР и Ф возрастает в 20 раз в условиях резонанса [52].

Новые возможности для диагностики поверхности дает сочетание методов НРКР, РФЭС и СРВ. При регистрации спектров РФЭС в условиях НРКР по сдвигу НРКР-пика фотоэлектронов и изменения его интенсивности относительно оже-пика (соответствующего Ф-линии) реализуем фазовый анализ с высоким пространственным разрешением. Кроме этого, при энергодисперсионных измерениях угловой зависимости интенсивности выхода НРКР-фотоэлектронов, возбуждаемых СРВ, согласно [12] дополнительно возможен анализ структурных искажений в приповерхностной области кристаллов.

Интенсивность активации поверхностных электронов в результате действия указанных выше механизмов диссипации энергии рентгеновского излучения, а, следовательно, и фототок, возбуждаемый СРВ, должны быть пропорциональны количеству энергии рентгеновского излучения, поглощенного в слое, из которого выходят медленные электроны. Таким образом, выход электронов (фототок) должен зависеть от взаимного положения поверхности кристалла и СРВ. При изменении угла дифракции интенсивность выхода будет изменяться. Например, при совмещении пучности СРВ с поверхностью кристалла интенсивность выхода медленных электронов будет максимальна, а при совпадении поверхности кристалла с узлом СРВ - минимальна (рис. 1).

По схеме, предложенной в [12], можно получить выражение для выходов медленных электронов для каждого из указанных выше механизмов эмиссии.

Например, угловая зависимость выхода медленных электронов, возбужденных переходным излучением фото-, оже-электронов, пересекающих поверхность, может быть получена простым преобразованием формулы (2.1):

$$\alpha_s(0,\theta) \sim I_0(0,\theta) \{ 1 + |R(0,\theta)|^2 + 2 \operatorname{Re}[(\chi_{i\bar{h}} / \chi_{i0}) R(0,\theta) \exp(i\varphi(0) - W(0))] \} \quad (3.8)$$

Мнимая часть тензора поляризуемости χ_i содержит вклады от всех неупругих процессов (например, фотоэффекта, теплового диффузного и комптоновского рассеяния) [12, 32]. Поэтому рассматриваемые здесь неупругие процессы – комбинационное рентгеновское рассеяние, затухание Ландау, «переходное излучение» - могут быть определены через χ_i

Тогда суммарная угловая зависимость интенсивности выхода под действием СРВ медленных электронов (учитывающая вклад всех неупругих процессов) имеет следующий вид:

$$\alpha_s(0,\theta) \sim \sum_{m=1} I_0(0,\theta) \left\{ 1 + |R(0,\theta)|^2 + 2 \operatorname{Re}[(\chi_{i\bar{h}}(m) / \chi_{i0}(m)) R(0,\theta) \exp(i\varphi(0) - W(0))] \right\}, \quad (3.9)$$

где индекс $m = 1, 2, 3, \dots$ характеризует вклад определенного вторичного излучения в общие амплитуды неупругого рассеивания.

В приближении равенства вкладов от процессов формула (3.9) упростится. В итоге выражение для $\alpha_s(0,\theta)$ будет иметь следующий вид:

$$\alpha_s(0,\theta) \sim \alpha_s(0,\theta) \quad (3.10)$$

Формула (3.8) соответствует выражению для угловой зависимости флюоресцентного сигнала примесных атомов, локализованных на поверхности кристалла [1, 12]. Как и в случае флюоресценции, рассмотренный подход позволяет получить информацию о положении атомов на поверхности кристалла и, тем самым, существенно повысить пространственное разрешение метода СРВ [1]. При этом измерение фотоэмиссии двумерных квазиструктур может производиться как в энергодисперсионном, так и в интегральном режимах регистрации с помощью дифракционного рентгеновского фотоэлектронного спектрометра [2, 4] и трехкристального рентгеновского спектрометра [3, 5], соответственно.

4. Аппаратура, методики, результаты эксперимента и их обсуждение

1. Энергодисперсионные измерения

С целью изучения ИВЭЭ в условиях брэгговской дифракции рентгеновских лучей на дифракционном рентгеновском фотоэлектронном спектрометре, представленном в работах [2, 4], проведены измерения выхода собственно рентгеновских фотоэлектронов и возбуждаемых ими ИВЭ

различных энергий из совершенных кристаллов кремния и кристаллов кремния с нарушенным поверхностным слоем.

В приборе (рис. 2) реализована трехкристальная схема рентгеновской дифракции. Первый и второй кристаллы-монокроматоры, источник рентгеновского излучения установлены на параллельных направляющих и вынесены за пределы вакуумного объема рабочей камеры, где на гониометре торсионного типа размещен исследуемый кристалл, анализатор энергий и детектор электронов, кинематически жестко связанные друг с другом.

В качестве энергоанализатора электронов использован анализатор типа сферического зеркала с идеальной угловой фокусировкой. Ось анализатора совмещена с нормалью к поверхности исследуемого объекта, а его фокус совмещен с областью рентгеновского дифракционного отражения.

Методика эксперимента состояла в измерении энергетического спектра электронов, выделении определенной энергетической группы электронов и проведении одновременных измерений угловой зависимости выхода электронов выделенных энергетических групп и рентгеновского отражения в условиях дифракции рентгеновских лучей.

Случайные погрешности, связанные со статистикой счета рентгеновских фотонов и возбуждаемых ими электронов, несущих основную информацию о структуре кристалла, анализировались в процессе измерений с целью оптимизации режима работы спектрометра. В результате анализа экспериментальных данных был выбран режим регистрации и накопления данных, при котором величина значения относительно статистической погрешности измерений не превышает 10%. Чтобы усреднить случайные погрешности, обусловленные аппаратурой и оператором, проводимые измерения повторялись три раза.

Кривые дифракционного (111) отражения (КДО) и кривые выхода электронов (КВЭ), энергетический спектр электронов (ЭСЭ) измерялись в двухкристальной схеме (n, -n) с асимметричным отражением (111) от кремниевого кристалла-монокроматора (фактор асимметрии $B = 0,03$). Все измерения приводились при давлении в рабочей камере 10^{-6} Па.

Типичные КДО и КВЭ различных энергий и соответствующее им ЭСЭ приведены на рис. 3-10. На энергетическом спектре собственно рентгеновских фотоэлектронов от совершенного кристалла кремния (рис. 3) отчетливо видны три линии, которые обусловлены KLL оже-электронами и K, L-фотоэлектронами кремния. Энергетическое положение вершин пиков соответствует кинетическим энергиям электронов, выходящих на поверхность кристалла с нулевыми потерями энергии. Выход этих электронов наиболее вероятен из близлежащих к поверхности слоев толщиной, приблизительно равной длине свободного пробега (ДСП) λ при неупругих столкновениях электронов. Поэтому при регистрации КВЭ, выходящих в вакуум с нулевыми потерями энергии, мы получаем структурную информацию о слое, толщина которого приблизительно равна их ДСП. Так, в нашем случае кривая выхода оже-электронов 1 (рис. 3) несет информацию о близлежащем к поверхности кристалла слое толщиной, приблизительно равной 20 \AA , а кривая выхода K-фотоэлектронов – 3 (рис. 3) несет информацию о слое толщиной около 90 \AA . Что касается фотоэлектронов, входящих в группу 2 (рис. 3), то они, двигаясь к поверхности кристалла, потеряли часть своей первоначальной энергии в столкновениях и поэтому относятся с наибольшей вероятностью к более глубоким слоям. Следовательно, кривая выхода 2 (рис. 3) несет информацию о структуре более толстого слоя, чем кривые 1, 3.

Естественным результатом для совершенного кристалла, структура которого не изменяется с глубиной, является совпадение по форме и параметрам КВЭ различных энергий.

Однако, как видно из рис. 3, КВЭ 1, 2, 3, полученные при регистрации электронов различных энергетических групп 1, 2, 3 ЭСЭ, заметно отличаются друг от друга. Так, например, величина максимального выхода α_{\max} уменьшается при переходе от регистрации электронов, входящих в группу 3 (КВЭ – 3), к электронам 1-й и 2-й групп (КВЭ – 1, 2), причем параметры кривой 3 хорошо согласуются с теоретическими данными для совершенного кристалла кремния. Такой характер изменения КВЭ можно объяснить в случае кривой 1 существованием на поверхности тонкого разупорядоченного слоя толщиной несколько ангстрем, а в случае кривой 2 – эффектом экстинкции.

Следовательно, использование энергетического анализа при измерении собственно рентгеновской фотоэмиссии электронов в условиях дифракции рентгеновского излучения позволило даже на кристалле высокого совершенства выявить различие в структуре самого кристалла и сверхтонкого поверхностного слоя.

Настоящий способ анализа структуры приповерхностных областей кристаллов получил название селективного по глубине метода СРВ или метода дифракционной рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [1, 2, 4].

Возможности селективного по глубине метода СРВ наглядно демонстрируют рис. 5, 7, 9, на которых изображены ЭСЭ, КВЭ и КДО, полученные от кристалла кремния с аморфной пленкой SiO_2

толщиной 1800\AA на поверхности (рис. 5), а также от кристаллов кремния после имплантации в их приповерхностную область ионов бора и последующего отжига (рис. 8, 9). На рис. 5, 7, 9 видно, что форма КВЭ существенно изменяется от вида технологического воздействия и энергии регистрируемых электронов (а, следовательно, – глубины выхода). Таким образом, производя энергодисперсионные измерения кривых выхода (КВ) собственно рентгеновских фото- и оже-электронов, мы фактически получаем информацию о структуре нарушенных слоев, расположенных на различной глубине исследуемого кристалла.

В отличие от случая ФЭЭ использование ИВЭЭ, возбуждаемой СРВ (рис. 4, 6, 8, 10) для послойного анализа проблематично, так как ИВЭ образуются в результате «каскадных» процессов потери энергии рентгеновских электронов, и поэтому их КВ должны в первом приближении с точностью до постоянного множителя соответствовать интегральным по энергиям КВЭ, полученным в условиях задержки ИВЭ. Вследствие большого числа случайных столкновений, происходящих между начальными и иницирующими рентгеновскими электронами и конечным выходом истинно-вторичных электронов с поверхности кристалла в вакуум, у последних остается крайне мало информации о первичных (рентгеновских) электронах. Поэтому форма энергетического и углового распределений (рис. 4, 6, 8, 10) ИВЭ практически не зависит от энергии и направления падения рентгеновских фото- и оже-электронов.

Высокую чувствительность к структурным нарушениям КВ ИВЭ наглядно демонстрируют рис. 4, 6, 8, 10. Например, КВ ИВЭ от кристалла кремния с аморфной пленкой SiO_2 толщиной 1800\AA на поверхности имеют форму, близкую к КДО (рис. 6). Это связано с тем, что в положении атомов пленки нет порядка, поэтому выход ИВЭ в области полного отражения не зависит от положения СРВ, поскольку равные доли атомов одновременно приходятся на узлы и пучности СРВ.

Полученные результаты могут быть использованы при учете влияния вторичных электронов с энергией менее 50 эВ на эффективность десорбции, возбуждаемой СРВ.

Возможна более простая, но интегральная по энергиям регистрируемых электронов схема измерения ИВЭЭ в условиях динамической дифракции рентгеновских лучей.

2. Интегральные измерения

На примере исследования структурных нарушений, образованных в ходе ионной имплантации и диффузионного легирования бора в приповерхностных слоях гомоэпитаксиальных структур кремния, демонстрируются возможности аппаратной реализации измерения ИВЭЭ на базе трехкристального рентгеновского спектрометра [5], оснащенного вакуумной приставкой [3].

Угловые зависимости фотоэмиссии и рентгеновского отражения измерялись при брэгговской дифракции (П) по схеме двухкристального спектрометра с асимметричным кремниевым монохроматором (фактор асимметрии $B = 0,03$).

Регистрация угловой зависимости выхода ИВЭ производилась по разности кривой, определяемой путем вычитания из интегральной по энергиям кривой угловой зависимости фотоэмиссии такой же кривой, но снятой в условиях задержки ИВЭ ($U_z = -50\text{В}$). Использовалось $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ излучение.

Экспериментальные кривые, приведенные на рисунке, демонстрируют высокую структурную чувствительность кривых выхода ИВЭ и могут быть также использованы для учета процесса десорбции, стимулированной ИВЭ.

Аппаратура для измерения ФЭЭ и ИВЭЭ по дисперсионной [2, 4] и интегральной [3, 5] схемам может быть модифицирована с учетом особенностей измерения ФСД. В этом случае возникает уникальная возможность одновременного измерения интенсивности выхода атомных частиц и электронов, возбуждаемых СРВ.

Заключение

Таким образом, проведенные теоретические и экспериментальные исследования ИВЭЭ, возбуждаемой СРВ, позволят с большей достоверностью интерпретировать экспериментальные результаты, полученные ионным методом СРВ. Кроме этого, интегральные и энергодисперсионные измерения ИВЭЭ медленных электронов в условиях динамической дифракции рентгеновских лучей являются эффективным средством изучения структуры тонких нарушенных слоев и представляет собой по сути новую модификацию метода СРВ, изучение возможностей которой требует отдельного рассмотрения.

Литература

1. Ковальчук М.В., Кон В.Г. // УФН. Т. 149. вып.1. С. 69.

2. Ковальчук М.В., Шилин Ю.Н., Денисов А.Г., Гравшин Ю.М., Зельцер И.А., Ляпин А.М., Сеничкина Р.С.// ПТЭ. 1987. Т. 3. С.191.
3. Ковальчук М.В., Шилин Ю.Н. // Электронная техника. Серия 6. Материалы. 1985. Т.3. 1985. С. 38.
4. Гравшин Ю.М., Зельцер И.А., Ковальчук М.В., Сеничкина Р.С., Шилин Ю.Н.// Электронная промышленность. 1989. вып.4. С.23.
5. Зельцер И.А., Иманов Р.М., Ковальчук М.В., Сеничкина Р.С.// Электронная промышленность, 1982, вып. 10-11. С.63.
6. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. - М.: Мир.1989.С. 564.
7. Moos E.N., Zeltser I.A.// In Abst. Book of Intern. Conf. TRIMIS 2003, CSEM Swiss Center for Electronics and Microtechnology, Inc. Neuchatel, Switzerland, 01-03 June 2003, "Microtribology – Tribology in Microsystems", Switzerland, 2003, P.40.
8. Зельцер И.А., Моос Е.Н.// Материалы XVI Международной конференции, 25-29 августа 2003 г., Звенигород, «Взаимодействие ионов с поверхностью» (ВИП – 2003). - М., 2003. Т.1. С. 375-378.
9. Зельцер И.А., Моос Е.Н.// Тезисы документов IV Международной научно-технической конференции, 16-18 сентября 2003 г. «Фундаментальные и прикладные проблемы физики». Саранск. 2003. С.32.
10. Модинос А. Авто-термо и вторично-электронная эмиссионная спектроскопия. - М.: Наука. 1990. С. 320.
11. Sternglass E.J. // Phys. Rev. 1957. V.108. P.73.
12. Афанасьев А.М., Кон В.Г.//ЖЭТФ.1978. Т.74. С.300.
13. Маслов А.В., Мухамеджанов Э.Х., Ле Конг Куи, Иманов Р.М. // Кристаллография.1987. Т.32. вып.3. С.723.
14. Liljequist D.// Electron Penetration in Solids and Its Applications to Mossbauer Spectroscopy. Preprint University Stockholm. Inst. Phys. Stockholm.1979. P.30.
15. Маслов А.В., Мухамеджанов Э.Х.// Кристаллография.1984. Т.29. С.408.
16. Маслов А.В., Мухамеджанов Э.Х., Чузо А.Н., Иманов Р.М. // Поверхность.1984.№3.С.54.
17. Afanas'ev A.M., Imamov R.M., Mukhamedzhanov E.Kh., Chuzo A.N.//Acta Cryst. 1986. V.A 42. P.24.
18. Чумаков А.И., Смирнов Г.В., Круглов М.В., Соломин И.К.// III Всесоюзное совещание по когерентному взаимодействию излучения с веществом. Тезисы докладов. Ужгород. 1985. С.182.
19. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. - М.: Наука. 1966. С.564.
20. Бронштейн И.М., Фрайман Б.С. Вторичная электронная эмиссия. - М.: Наука. 1969. С.407.
21. Тилинин И.С.// Поверхность. 1985. №3. С.28.
22. Тилинин И.С.// Поверхность. 1988. №1. С.37.
23. Фокин А.С.// Электронная техника. Серия «Полупроводниковые приборы». 1977. Т.118. №8. С. 59; 1978. Т.126. №8. С. 30.
24. Афанасьев А.М., Ковьев Э.К., Фокин А.С. // Письма ЖЭТФ. 1978. Т. 28.С. 348.
25. Афанасьев А.М., Манькин Э.А., Лобанович Э.Ф., Ковальчук М.В., Иманов Р.М. // ФТТ. 1982. Т. 24. №9. С. 2599.
26. Ржанов А.В. // Электронные процессы на поверхности полупроводников. - М.: Наука, 1971. С. 461.
27. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. // Физика полупроводников. - М.: Наука, 1977. С. 672.
28. Ершов С.Г., Кораблев В.В. // ФТП. 1986. Т. 20. вып. 4. С. 603.
29. Elster J., Geitel H. // Phys. Zs. 1913. V. 14. P. 741.
30. Гаврилов С.В., Моос Е.Н. // Радиотехника и электроника. 2000. Т.45. №12.С.1499.
31. Рязанов М.И. Электродинамика конденсированного вещества. - М.: Наука. 1984. С. 304.
32. Пинскер З.Г. Рентгеновская кристаллооптика. - М.:Наука.1982. С. 430.
33. Афанасьев А.М., Кон В.Г.// ЖЭТФ.1978. Т.74. С.300.
34. Зенгуил Э. Физика поверхности. - М.: Мир. 1990. С. 536.
35. Чен Ф.Введение в физику плазмы. - М.: Мир. 1987. С. 398.
36. Feibelman P.J. // 1982. Prog. Surf. Sci. V.12. P.287.
37. Plummer E.W. // Surf. Sci. 1985. V. 152/153. P.162.
38. Агранович В.М., Гинзбург В.Л. // Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теории экситонов. - М: Наука. 1979.С. 432.
39. Агранович В.М., Гинзбург В.Л. // ЖЭТФ, 1961. Т.40. С.913.
40. Гинзбург В.Л. Распространение электромагнитных волн в плазме. - М.: Наука. 1967.С. 470.
41. Взаимодействие сильных электромагнитных волн с бесстолкновительной плазмой. - Горький: ИПФАН СССР. 1980. С. 310.
42. Васьков В.В., Гуревич А.В., Димант Я.С.//ЖЭТФ. 1983. Т.84.С.536.

43. Бродский А.М., Урбах М.И. // ЖЭТФ. 1979. Т.77. С.656.
44. Рязанов М.И. // ЖЭТФ. 1987. Т.93. С.51281.
45. Левитин А.И., Кагачин Б.С., Шестикова Т.В. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. -Л.: Машиностроение.1981. вып. 25. С.193.
46. Борзяк П.Г., Гегузин И.И., Дацюк В.Н., Коновалов И.А., Кулюпин Ю.А., Пилипчак К.Н.// ЖЭТФ. 1981. Т.80. С.1514
47. Кляп М.П., Крицкий В.А., Кучеренко Ю.Н., Кулюпин Ю.А., Пилипчак К.Н., Поп С.С.// ЖЭТФ. 1984. Т.86. С.1117.
48. Cullie J., Sparks C.J. // Phys. Rev. Lett.1974. V.33. P.262
49. Sparks C.J.// Congress conf. organized by the Comission on crystallogr. apparatus of the intern union of crystallography and held 22-26, April, 1974. Madrid. 1976. P.175
50. Eisenberger P., Platzman P., Winick H. // Phys. Rev. Lett.. 1976. V.36. P.623
51. Kodre A.F., Shafroth S.M. // Phys. Rev. A. 1979. V.19. №2. P. 675
52. Пшеничный Г.А. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. - Л.: Машиностроение. 1988. вып. 37. С.24

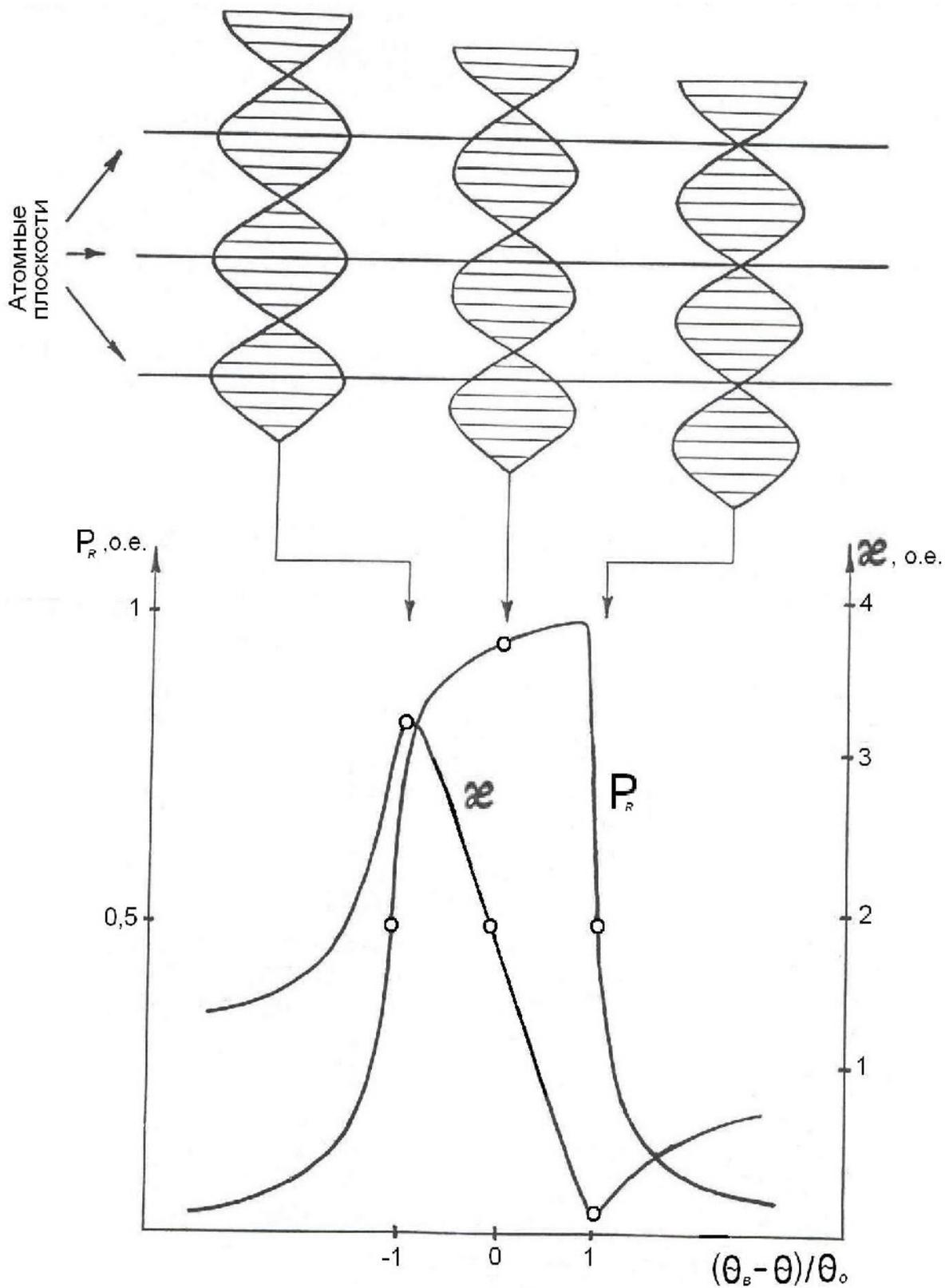


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая различное взаимное положение атомных плоскостей и стоячей рентгеновской волны, соответствующее различным угловым положениям кристалла и пучка в области полного отражения: P_R – коэффициент отражения; α – относительный выход ионов (электронов) ($\alpha = I_i(\theta) / I_i(\infty)$, $I_i(\theta)$, $I_i(\infty)$ – интенсивности ионного (электронного) выхода в области дифракционного отражения и за ее пределами соответственно).

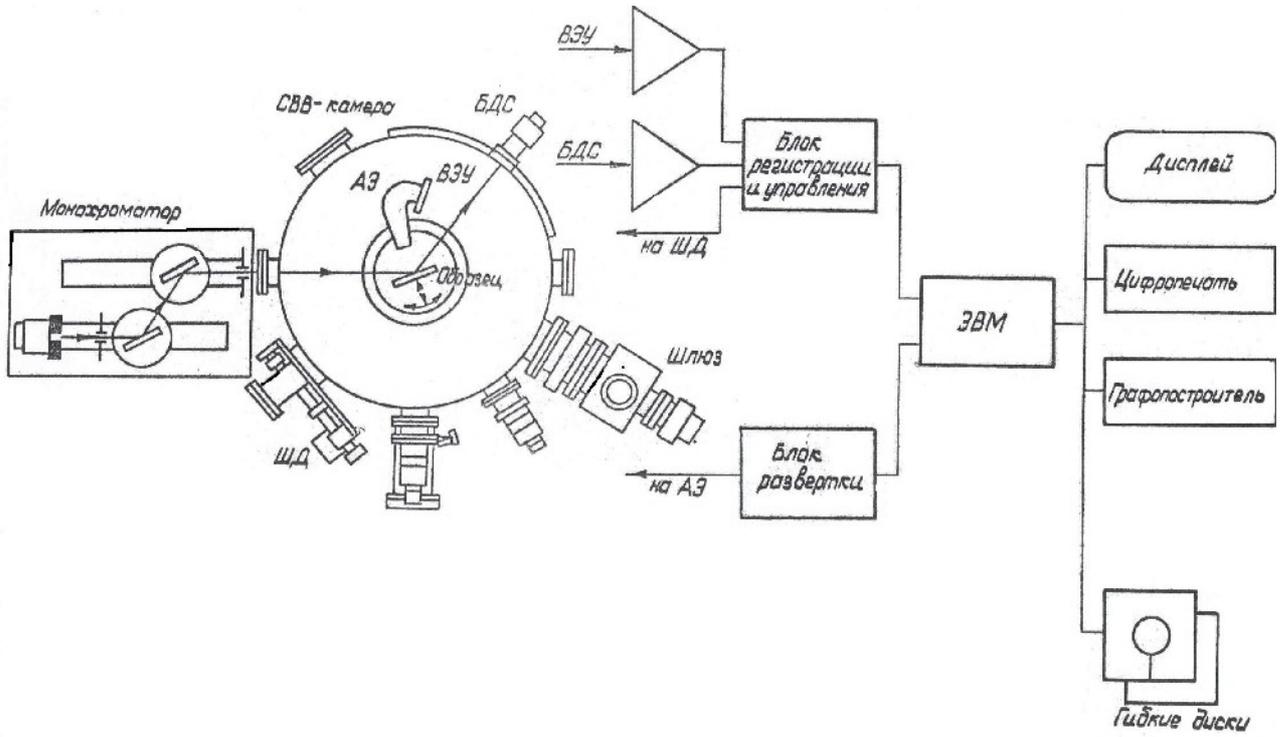


Рис. 2. Схема ДРФЭС.

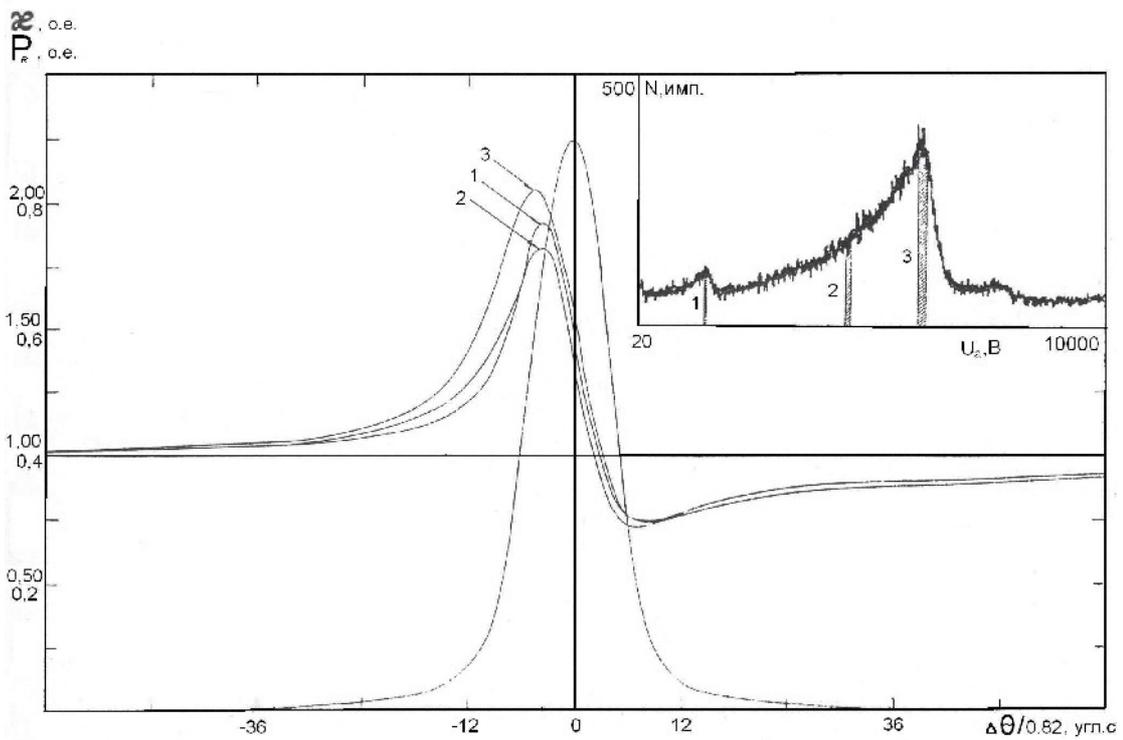


Рис. 3. Энергетический спектр электронов (на вставке), кривая дифракционного отражения и кривые выхода фотоэлектронов от совершенного кристалла Si, (111) – отражение, Cu K α – излучение, 1 – напряжение на анализаторе, U $_a$ = 1370 В, 2 – U $_a$ = 4500 В, 3 – U $_a$ = 5700 В. Диапазон напряжения 20 – 10000 В.

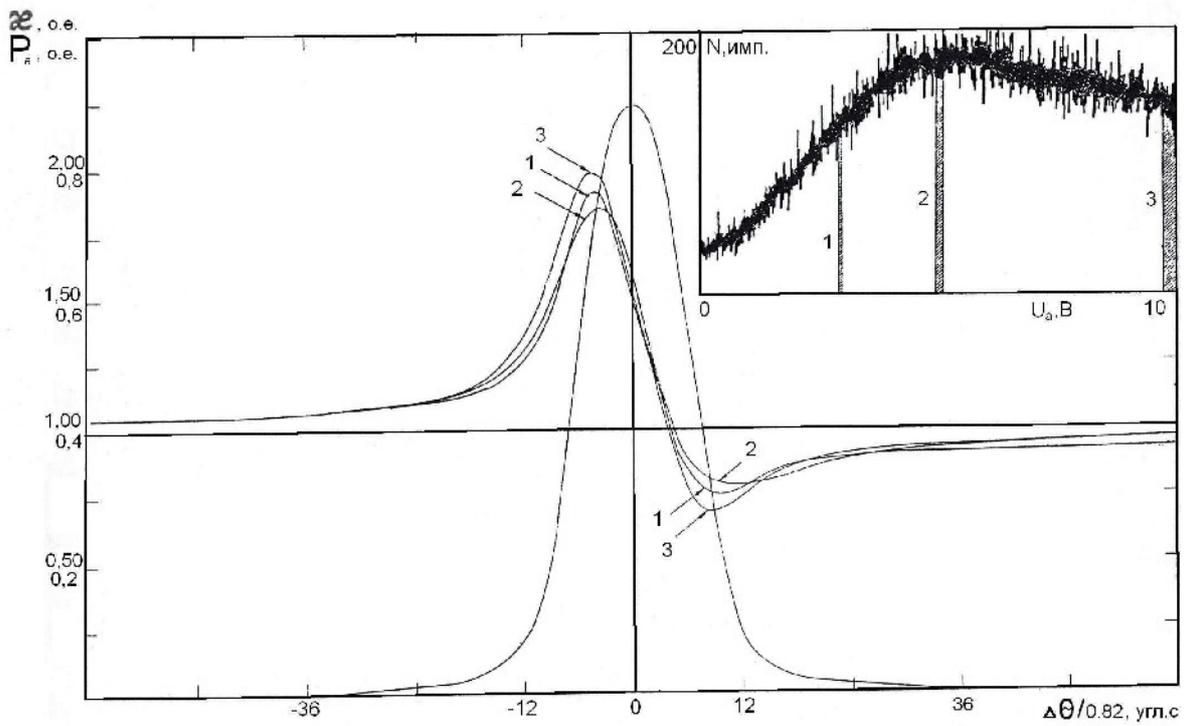


Рис. 4. Энергетический спектр электронов (на вставке), кривая дифракционного отражения и кривые выхода ИВЭ от совершенного кристалла Si, (111) – отражение, Cu K α – излучение, 1 – U_a = 3 В, 2 – U_a = 5 В, 3 – U_a = 10 В. Диапазон напряжений 0 – 10 В.

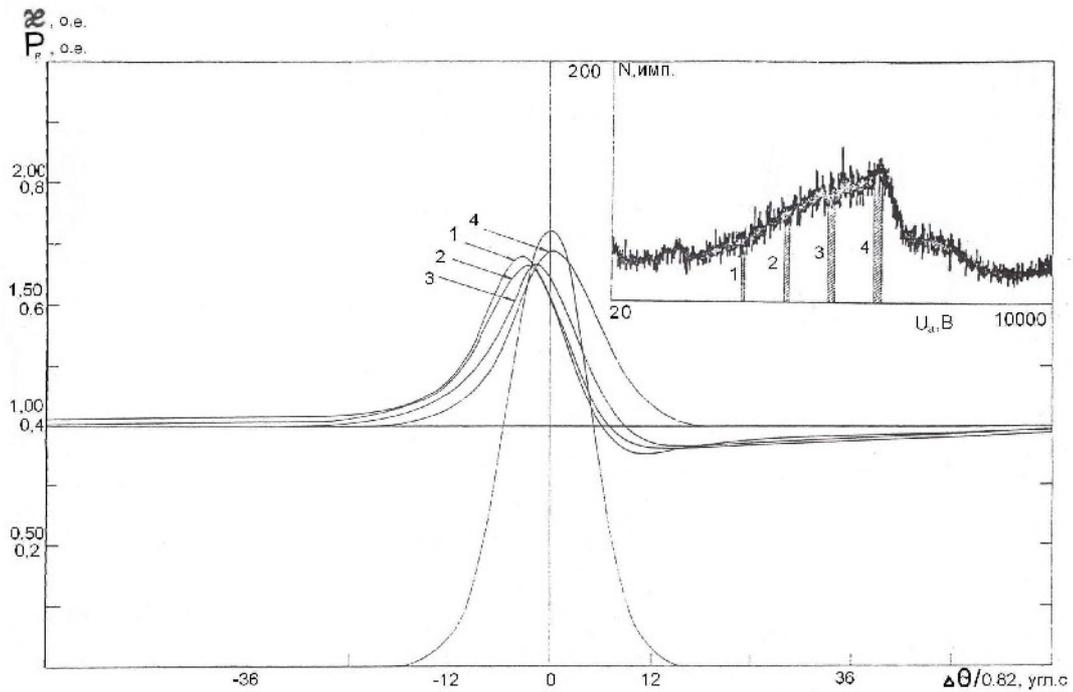


Рис. 5. Энергетический спектр электронов (на вставке), кривая дифракционного отражения и кривые выхода фотоэлектронов от кристалла Si с аморфной пленкой SiO₂ толщиной 1800 Å, (111) – отражение, Cu K α – излучение, 1 – напряжение на анализаторе U_a = 3000 В, 2 – U_a = 4000 В, 3 – U_a = 5000 В, 4 – U_a = 6000 В. Диапазон напряжений 20 – 10000 В.

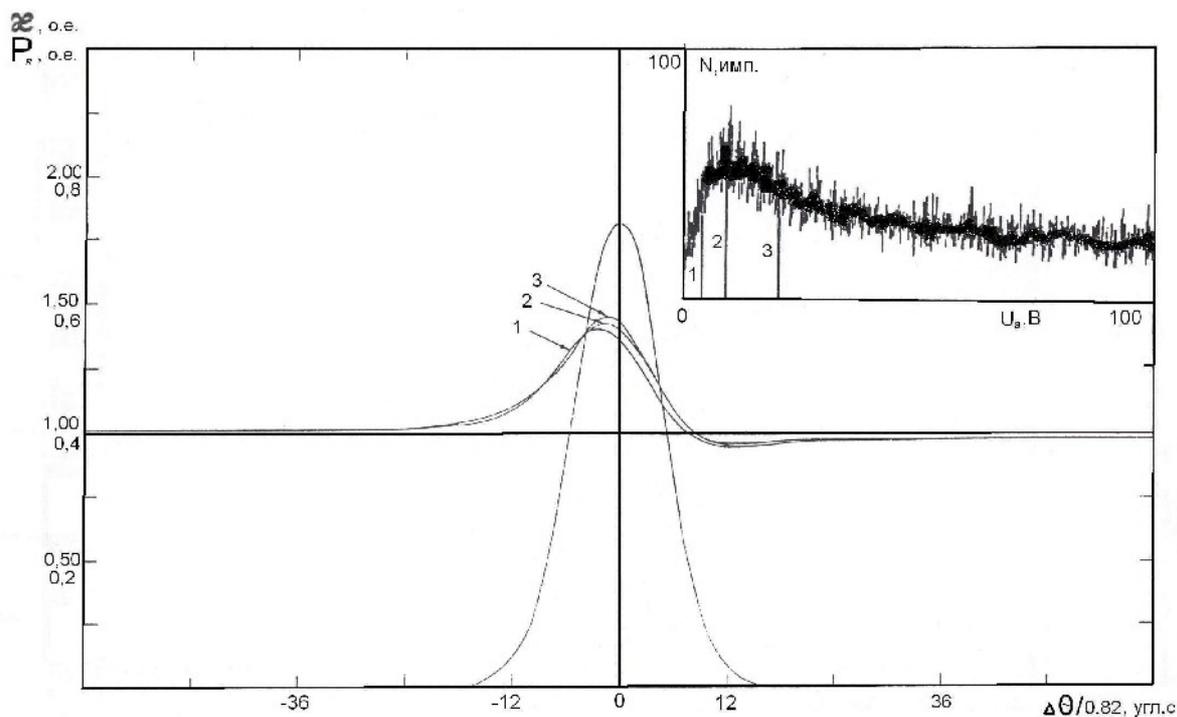


Рис. 6. Энергетический спектр электронов (на вставке), кривая дифракционного отражения и кривые выхода ИВЭ от кристалла Si с аморфной пленкой SiO_2 толщиной 1800 Å, (111) – отражение, Cu K α – излучение, 1 – напряжение на анализаторе $U_a = 3,5$ В, 2 – $U_a = 8,6$ В, 3 – $U_a = 20$ В. Диапазон напряжений 0 – 100 В.

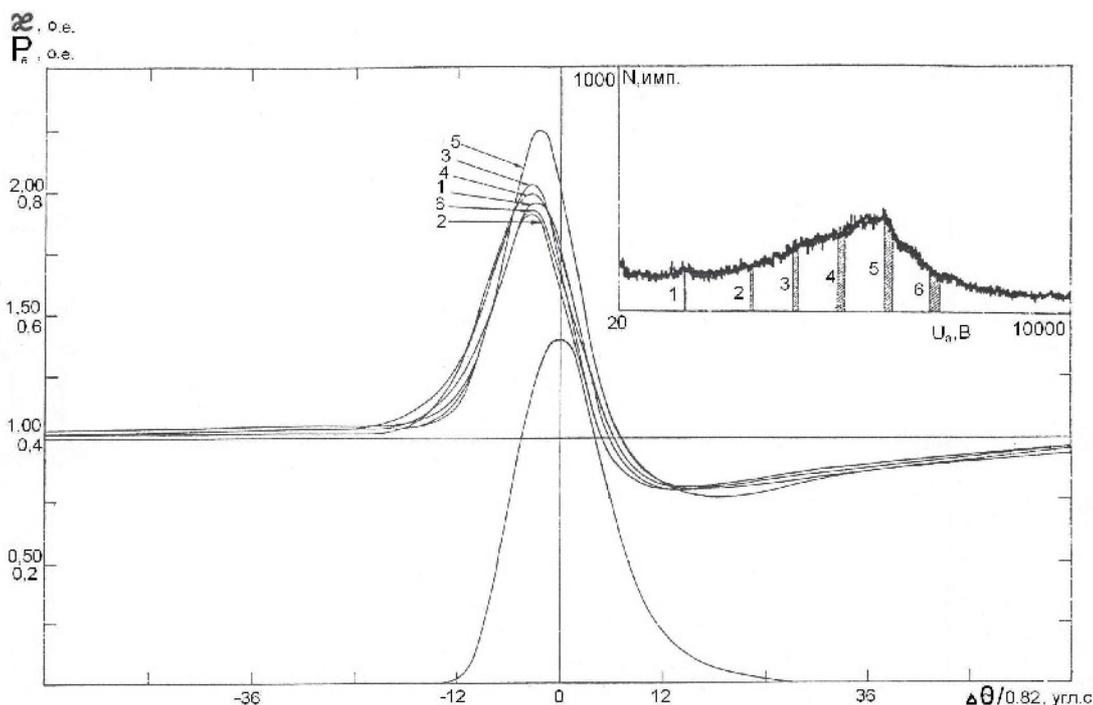


Рис. 7. Энергетический спектр электронов (на вставке), кривая дифракционного отражения и кривые выхода фотоэлектронов от кристалла Si, легированного ионами B_{11}^+ , энергией 100 кэВ, дозой 100 мк Кл/см 2 и отожженного при 300°C в течение 20 минут; (111) – отражение, Cu K α – излучение, 1 – напряжение на анализаторе $U_a = 1500$ В, 2 – $U_a = 3000$ В, 3 – $U_a = 4000$ В, 4 – $U_a = 5000$ В, 5 – $U_a = 6000$, 6 – $U_a = 7000$ В. Диапазон напряжений 20 – 10000 В.

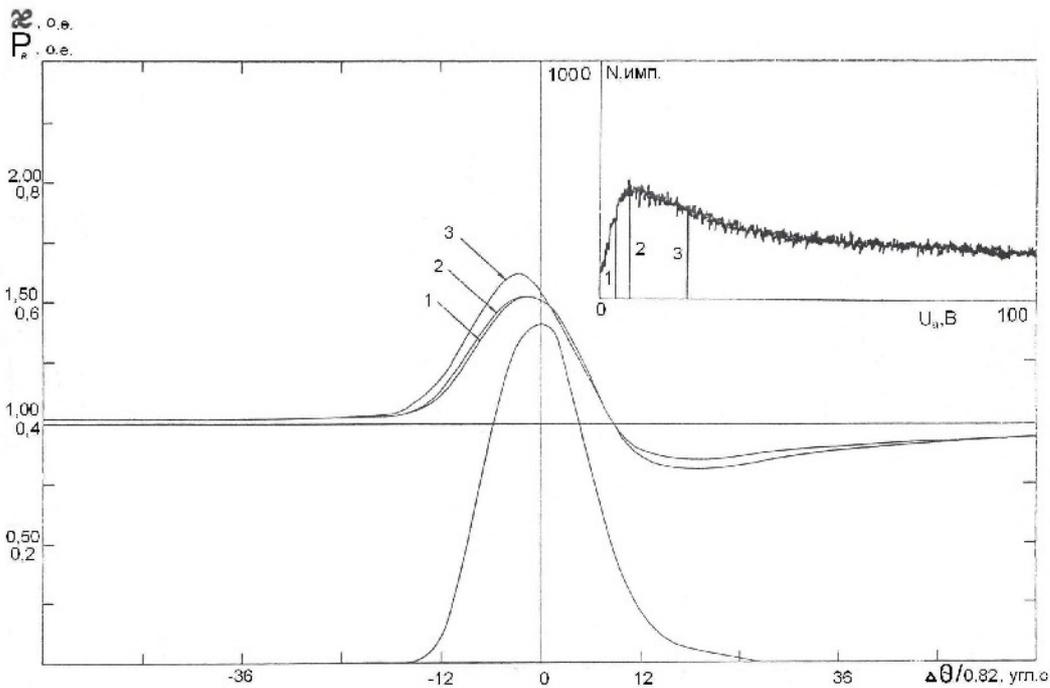


Рис. 8. Энергетический спектр электронов (на вставке), кривая дифракционного отражения и кривые выхода ИВЭ от кристалла Si, легированного ионами B_{11}^+ , энергией 100 кэВ, дозой 100 мк Кл/см² и отожженного при 300°C в течение 20 минут; (111) – отражение, Cu K α – излучение, 1 – напряжение на анализаторе $U_a = 3,5$ В, 2 – $U_a = 7$ В, 3 – $U_a = 20$ В. Диапазон напряжений 0 – 100 В.

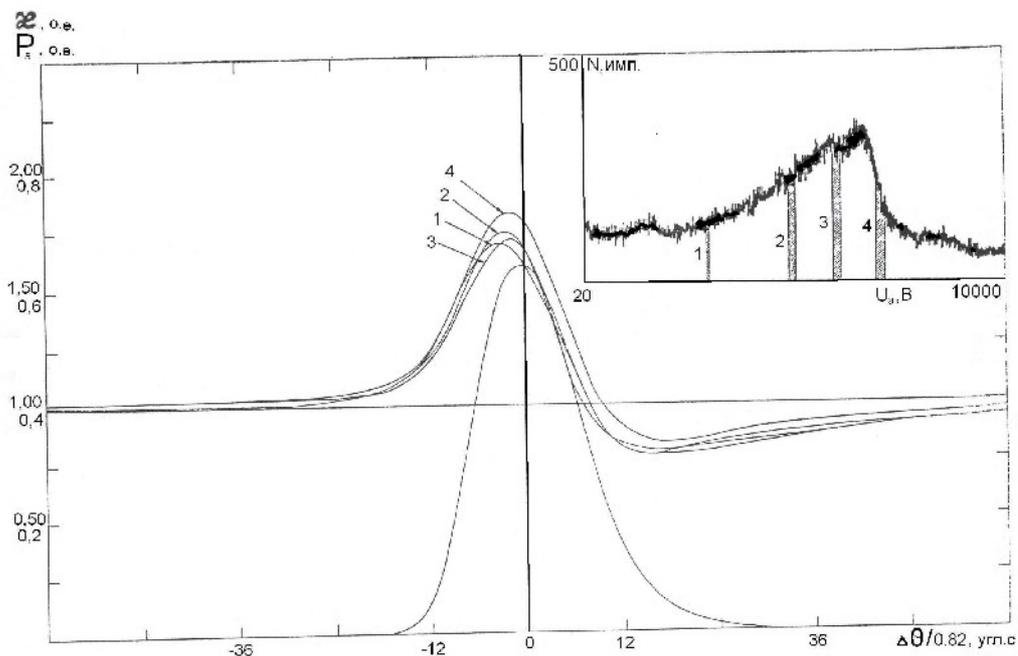


Рис. 9. Энергетический спектр электронов (на вставке), кривая дифракционного отражения и кривые выхода фотоэлектронов от кристалла Si, легированного ионами B_{11}^+ , энергией 100 кэВ, дозой 100 мк Кл/см² и отожженного при 600°C в течение 20 минут; (111) – отражение, Cu K α – излучение, 1 – напряжение на анализаторе $U_a = 3000$ В, 2 – $U_a = 5000$ В, 3 – $U_a = 6000$ В, 4 – $U_a = 7000$ В. Диапазон напряжений 20 – 10000 В.

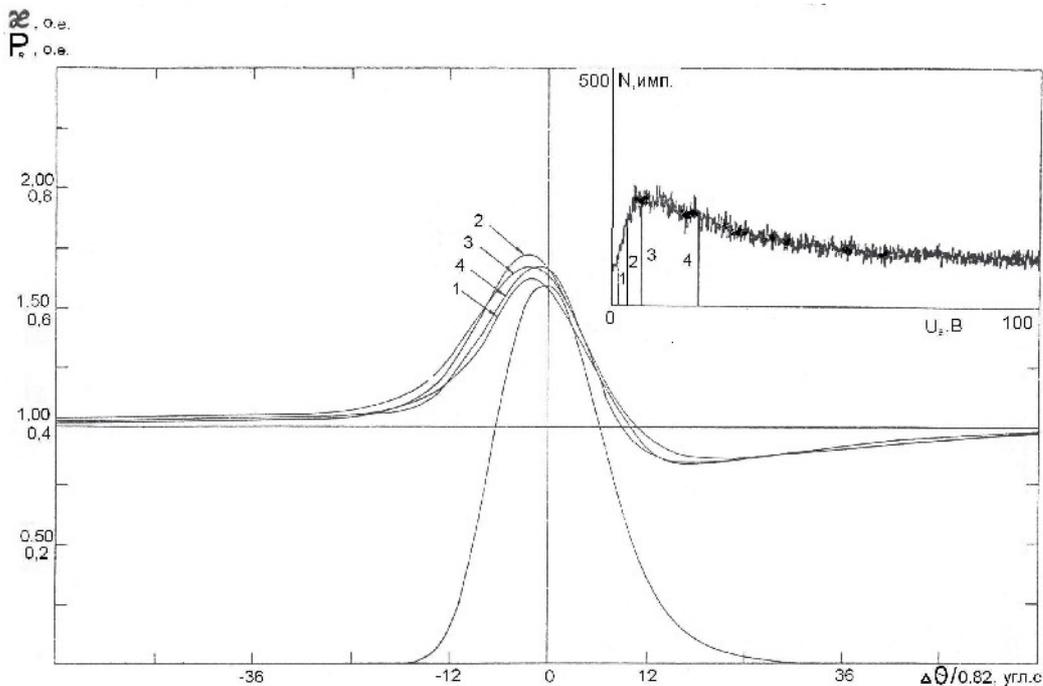


Рис. 10. Энергетический спектр электронов (на вставке), кривая дифракционного отражения и кривые выхода ИВЭ от кристалла Si, легированного ионами B_{11}^+ , энергией 100 кэВ, дозой 100 мк Кл/см² и отожженного при 600°C в течение 20 минут; (111) – отражение, Cu K α – излучение, 1 – напряжение на анализаторе $U_a = 1,5В$, 2 – $U_a = 3,5В$, 3 – $U_a = 7В$, 4 – $U_a = 20В$. Диапазон напряжений 0 – 100 В.

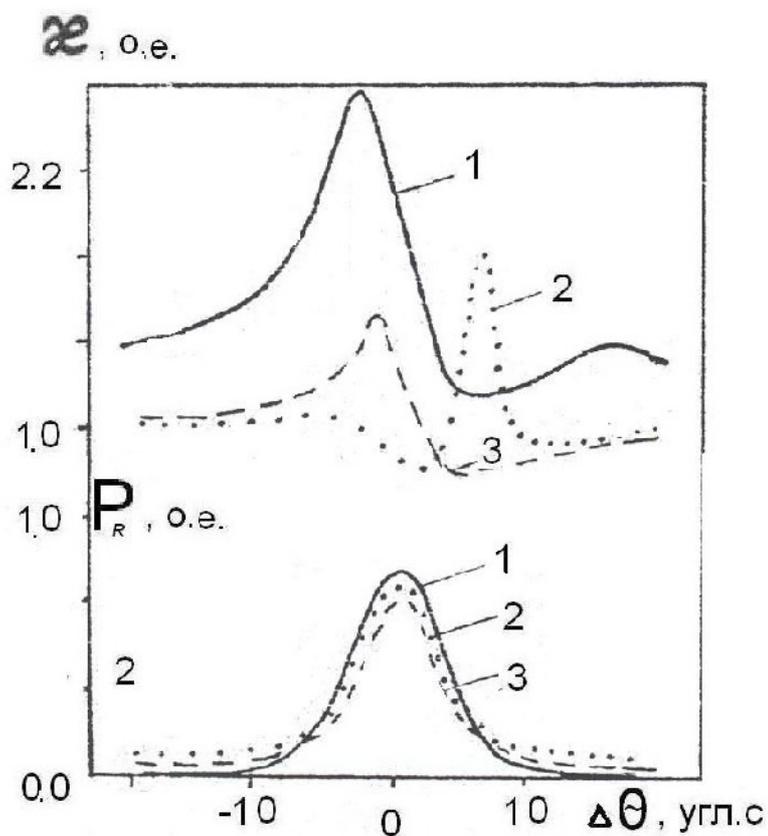


Рис.11. Угловые зависимости выхода ИВЭ ξ и отражение P_R кристаллов Si: 1 – эпитаксия, 2- диффузия В, 3 – имплантация В⁺.

