

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МЭИ»

На правах рукописи



Грязев Алескандр Сергеевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В
ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЛЩИН НАНОПОКРЫТИЙ
МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Специальность 05.27.01 — «Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро-
и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доц. д.ф.-м.н.
Афанасьев В.П.

Москва — 2017

Оглавление

	Стр.
Принятые обозначения, сокращения и символы	4
Введение	6
Глава 1. Современные методы анализа твёрдого тела	10
1.1 Спектроскопия атомов отдачи	11
1.2 Вторичная ионная масс-спектрометрия	12
1.3 Методы, основанные на измерении электронных спектров	13
1.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	16
1.5 Методы восстановления дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов, основанные на обратной свертке экспериментальных спектров	24
1.6 Основные результаты и выводы главы 1	30
Глава 2. Последовательный расчёт спектров электронной спектроскопии с учётом многократных упругих и неупругих рассеяний.	32
2.1 Описание процесса переноса электронов в однородном слое твёрдого тела на основе уравнения переноса	32
2.2 Метод инвариантного погружения для слоёв конечной толщины	34
2.3 Расчёт спектров слоисто неоднородных структур	37
2.3.1 Прямой расчёт спектров ХПЭ на отражение	38
2.3.2 Прямой расчёт спектров РФЭС спектров	38
2.4 Основные результаты и выводы главы 2	41
Глава 3. Определение дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов в твёрдых телах	43
3.1 Тип представляемого сечения неупругого рассеяния	45
3.2 Восстановление сечений на основе многократного решения прямой задачи. Метод подбора	47
3.2.1 Применение методики восстановления сечений к ХПЭ спектрам	47
3.2.2 Применение методики восстановления сечений к РФЭС спектрам	51
3.3 Дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов в алюминии в диапазоне энергий 0,5-120 кэВ	52
3.4 Восстановление дифференциальных сечений неупругого рассеяния Nb	56
3.5 Восстановление сечений неупругого рассеяния вольфрама из спектров РФЭС и ХПЭ	59
3.6 Основные результаты и выводы главы 3	62

Глава 4. Практическое применение развиваемой методики для определения	
 параметров образцов	65
4.1 Использование СПУЭ для анализа углеводородного образца	65
4.2 Пример обработки спектров от многослойных образцов (SiO_x/Si , Au/Si)	68
4.3 Применение СОЭ для расчёта толщин напылённых слоёв Nb на подложке Si	71
4.4 Основные результаты и выводы главы 4	76
Заключение	78
Список литературы	82

Принятые обозначения, сокращения и символы

Обозначение	Расшифровка
РФЭС, XPS, PES	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, X-ray Photoelectron Spectroscopy, Photoelectron Spectroscopy
РФЭС УР, AR PES	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением, Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy
ХПЭ (СХПЭЭ), EELS	Спектроскопия характеристических потерь энергии электронов, Electron Energy Loss Spectroscopy
REELS	Спектроскопия характеристических потерь энергии отражённых электронов («на отражение»), Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy
TEELS	Спектроскопия характеристических потерь энергии прошедших сквозь слой электронов («на прострел»), Transmission Electron Energy Loss Spectroscopy
СПУЭ (СПУОЭ), EPES (ERBS)	Спектроскопия пиков упруго отражённых электронов, Elastic Peak Electron Spectroscopy (Electron Rutherford back-scattering)
ЭОС, AES	Электронная Оже-спектроскопия, Auger-electron Spectroscopy
СОЭ	Спектроскопия отражённых электронов
МИП	Метод инвариантного погружения
SLA	Приближение прямолинейного движения (прямо-вперёд); Straight-Line Approximation
SAA	Малоугловое приближение; Small-Angle Approximation
NS	Численное решение; Numerical Solution
PSA	Анализ формы пиков, образованных электронами, ни разу не испытывшими неупругого рассеяния; Peak Shape Analysis
PIA	Метод парциальных интенсивностей, Partial Intensity Analysis
n	Концентрация рассеивателей в среде
E_0	Энергия зондирующего пучка электронов
E	Энергия электронов
$\Delta = E_0 - E$	Потеря энергии электронами
$\theta_0, \mu_0 = \cos \theta_0$	Полярный угол влёта частиц и излучения (отсчитывается от нормали)
$\theta, \mu = \cos \theta$	Полярный угол визирования электронов (отсчитывается от нормали)
φ	Азимутальный угол (отсчитывается от плоскости падения частиц и излучения)
$\sigma_{in, \omega_{in}}(E; \Delta)$	Полное и дифференциальное сечение однократного неупругого рассеяния электрона в веществе

Обозначение	Расшифровка
NDIIMFP, $x_{in}(E; \Delta)$	Нормированное на единицу дифференциальное сечение однократного неупругого рассеяния электрона в веществе, normalized differential inverse inelastic mean free path, $x_{in}(E, \Delta) = \frac{1}{\sigma_{in}} \omega_{in}(E, \Delta)$
σ_{el}	Полное сечение однократного упругого рассеяния электрона в веществе
DECS, $\omega_{el}(E; \psi)$	Дифференциальное сечение однократного упругого рассеяния электрона в веществе, differential elastic scattering cross-section
$x_{el}(E; \psi)$	Нормированное на единицу дифференциальное сечение однократного упругого рассеяния электрона в веществе, $x_{el}(E, \psi) = \frac{1}{\sigma_{el}} \omega_{el}(E, \psi)$
$x_{el}^+(\psi)$	Часть сечения упругого рассеяния, не приводящая в переводу нисходящего потока в восходящий и наоборот, т.е. описывающая лишь небольшую коррекцию движения, а не разворот
$x_{el}^-(\psi)$	Часть сечения упругого рассеяния, описывающая отражение.
$\sigma_{tot} = \sigma_{in} + \sigma_{el}$	Полное сечение однократного рассеяния электрона в веществе
$\lambda = \frac{\sigma_{el}}{\sigma_{tot}}$	Альбедо однократного рассеяния
$\sigma_{\gamma e}$	Полное сечение фотоионизации
DPCS, $\omega_{\gamma e}(E, \psi)$	Дифференциальное сечение фотоионизации, differential photoionization cross-section
$x_{\gamma e}(E; \psi)$	Нормированное на единицу дифференциальное сечение фотоионизации
$\sigma_{\gamma A}$	Полное сечение рождения Оже-электрона (при зондировании мишени рентгеновским излучением)
$l_{in} = (n\sigma_{in})^{-1}$, IMFP	Средняя длина пробега электронов между двумя последовательными неупругими рассеяниями, Inelastic Mean Free Path
$l_{el} = (n\sigma_{el})^{-1}$	Средняя длина пробега электронов между двумя последовательными упругими рассеяниями
l_{tot}	Средняя длина пробега электронов между двумя последовательными рассеяниями
l_{tr}	Транспортная длина пробега электрона (путь, пройдя который, монопоток электронов становится изотропным)
z	Координата по глубине; толщина слоя
$\tau \equiv \tau_{tot} = \frac{z}{l_{tot}}, \tau_{in} = z/l_{in}$	Безразмерная толщина слоя (плёнки)
$Q(z, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$	Функция плотности потока фотоэлектронной эмиссии
$R(z, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$	Функция плотности потока отражённых электронов
$T(z, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$	Функция плотности потока электронов, прошедших через слой толщиной z
$A(z, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$	Функция плотности потока Оже-электронов при рентгеновском зондировании

Введение

Актуальность темы

Проблемы анализа локального состава, структуры и физико-химических свойств поверхности приобрели совершенно особое значение с развитием твердотельной электроники и оптоэлектроники.

Базой технологического прогресса являются инструменты и приборы, позволяющие дать подробное и точное представление о явлениях, сопровождающих процесс обработки и модификации материалов, с целью придания им необходимых свойств. Одним из наиболее востребованных методов анализа образцов является электронная спектроскопия, позволяющая, не разрушая образец, получить о нём всю необходимую информацию. Для выполнения качественного и количественного анализа образцов созданы такие методики, как: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная Оже-спектроскопия (ЭОС), спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (ХПЭ), спектроскопия пиков упруго отраженных электронов (СПУЭ), спектроскопия отраженных электронов (СОЭ) и т.д. Последние годы ознаменовались быстрым развитием технической, элементной базы электронной спектроскопии. Существующие в настоящее время серийно-выпускаемые энергоанализаторы обладают энергетическим разрешением порядка 50 мэВ, а в определённых случаях разрешение может достигать 5 мэВ. Величина $\Delta E/E$ составляет порядка 10^{-5} в широком диапазоне энергий электронов от 100 эВ до 50 кэВ. Для стандартных рентгеновских источников полуширина линии монохроматического излучения Mg K α составляет 900 мэВ, для монохроматического излучения Al K α – 300 мэВ. Существует возможность использовать и синхротронное излучение с полушириной менее 50 мэВ. Одновременно с этим, установки позволяют снимать спектры без вращения образца в диапазоне углов визирования $\pm 35^\circ$. Такое развитие технологической базы приводит к получению большего объёма данных и, как следствие, наблюдению более тонких эффектов в сигналах электронной спектроскопии. На фоне возможностей, которыми располагает современная экспериментальная база электронной спектроскопии, особо заметно отставание созданных в 80-е годы прошлого века методик расшифровки сигналов электронной спектроскопии с целью получения информации об исследуемом объекте. В основе существующих методик обработки таких сигналов лежит подход, полностью пренебрегающий процессами упругого рассеяния, учёт которых ведётся за счёт введения поправочных коэффициентов. Традиционные методы базируются только на анализе пиков, сформированных электронами, не испытывшими неупругих рассеяний (т.н. Peak Shape Analysis – PSA). Поскольку задачи анализа мишеней на основе расшифровки сигналов электронной спектроскопии относятся к некорректным задачам математической физики, необходимо помнить о возможности получения, например, множества послойных профилей, соответствующих данной интенсивности фотоэлектронных линий в РФЭС. Из вышеотмеченного следует актуальность создания методов анализа объектов на основе данных электронной спектроскопии с использованием современных методов теории переноса частиц и излучений, основанных на последовательном решении обратных задач.

Неразрушающие методы послойного анализа с использованием электронной спектроскопии основаны на измерениях посредством применения энергетического сканирования образца; на измерениях, выполненных с угловым разрешением; на измерениях широкого энергетического интервала спектра (в отличие от PSA) и на их последующем анализе. Процесс расшифровки таких сигналов, построенный на базе современных физических и математических моделей, последовательно учитывающих процессы многократного упругого и неупругого рассеяния, позволит увеличить глубину анализа, ограниченную в существующих методиках средней длиной пробега электрона между неупругими рассеяниями.

Целью настоящей диссертационной работы является разработка методики качественного и количественного анализа сигналов электронной спектроскопии, полученных от различных мишеней, для определения распределения материалов в исследуемых образцах.

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие **задачи**:

1. развитие модели формирования угловых и энергетических распределений в электронной спектроскопии: рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электронной Оже-спектроскопии при рентгеновском зондировании, спектроскопии характеристических потерь энергии электронами в геометрии «на отражение» и «на прострел», спектроскопии отражённых электронов, спектроскопии пиков упруго отраженных электронов;
2. развитие методов решения обратных задач электронной спектроскопии для определения характеристик исследуемых твердотельных образцов и исследование элементарных процессов рассеяния электронов в твёрдых телах;
3. создание методов восстановления дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов в твёрдых телах из спектров РФЭС, развитие методов восстановления сечений неупругого рассеяния из ХПЭ спектров и на основе одновременного использования РФЭС и ХПЭ спектров;
4. восстановление дифференциальных сечений неупругого рассеяния на основе экспериментальных данных, полученных при различных энергиях зондирования образцов и геометриях экспериментов;
5. разработка метода определения послойных профилей многослойных структур.

Основные положения, выносимые на защиту, и научная новизна

В диссертационной работе впервые получены следующие результаты:

1. Развита методика восстановления дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов в твердых телах из экспериментальных данных; установлено, что наиболее эффективным и корректным с физической точки зрения методом восстановления сечений является метод подбора (фитинг).
2. Установлена необходимость рассмотрения нескольких приповерхностных слоев, в которых процессы возбуждения плазменных колебаний с различными характерными частотами (наблюдаемых на экспериментальных спектрах ХПЭ, РФЭС) независимы, а каждая частота соответствует своему геометрическому размеру области.
3. Установлена независимость вида восстанавливаемых дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов от геометрии эксперимента.

4. Установлена возможность применения метода парциальных интенсивностей для представления энергетических спектров РФЭС, ЭОС, ХПЭ на основе единого подхода к описанию переноса электронов в веществе, используя одинаковые дифференциальные сечения неупругого рассеяния в соответствующих геометрических областях образцов.
5. Реализованы вычислительные методы, позволяющие повысить пространственное разрешение послойного анализа в СОЭ. Развита теория описания энергетических спектров электронов, отраженных от слоисто неоднородных мишеней.

Практическая значимость диссертационной работы

- Разработана методика получения дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов в твердых телах методом фитинга. Практическая ценность методики восстановления сечений из спектров характеристических потерь энергии электронами ограничена небольшим несистематизированным набором экспериментальных данных.
- Показана возможность использования реализованной методики для восстановления дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов из экспериментальных спектров рентгеновской фотоэлектронной эмиссии как однокомпонентных веществ, так и оксидов, нитридов и других химических соединений, систематизированных в различных справочниках.
- Используя метод парциальных интенсивностей, дано описание спектров электронной спектроскопии в едином подходе. Продemonстрировано, что последовательный учет процессов многократного рассеяния при описании сигналов характеристических потерь энергии электронами и рентгеновской фотоэлектронной эмиссии позволяет применять данный подход без привлечения дополнительных корректирующих величин.
- Получены и апробированы дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов для набора элементов (Be, Al, Mg, Si, Nb, W) при различных энергиях, а также для некоторых соединений (CH_x , SiO_x).
- Усовершенствована методика расчета спектров СОЭ, позволяющая повысить точность описания энергетических спектров отраженных электронов.
- В рамках используемого подхода к описанию энергетических электронных спектров предложено развитие положения теории Р. Ритчи (R.H. Ritchie) о количестве и размерах приповерхностных областей, имеющих различные плазмонные (резонансные) частоты и, как следствие, различные законы потерь энергии в этих областях. в хендбуках.

Степень достоверности полученных результатов подтверждается математической строгостью методов решения прямых задач, удовлетворительным соответствием рассчитанных спектров различных типов спектроскопии (РФЭС, ХПЭ) с использованием восстановленных сечений с экспериментальными данными различных научных групп, а также сравнение сечений с результатами, полученными другими исследователями: В. Вернер (W.S.M. Werner), С. Тугаард (S. Tougaard). Полученные в работе численные значения толщин слоёв, относительных концентраций хорошо согласуются с результатами различных исследований иными методами.

Апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 11 работах в научных изданиях, входящих в перечень ВАК, в том числе: «Vacuum», «Journal

of Vacuum Science and Technology B», «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования» / «Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques», «Ядерная физика и инжиниринг», «Journal of Physics: Conference Series», IEEE. Научные результаты и материалы исследований докладывались и были опубликованы в материалах и сборниках тезисов российских и международных конференциях, в том числе:

- IX, X, XI, XIII Курчатовская молодёжная научная школа (2011, 2012, 2013, 2015 гг.);
- XVIII, XIX, XX, XXI, XXII, XXIII Международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017 гг.);
- Национальная конференция «Повышение эффективности, надёжности и безопасности работы энергетического оборудования ТЭС и АЭС» (2012 г.);
- XXXVIII, XXXIX, XLII Международная молодёжная научная конференция «Гагаринские чтения» (2012, 2013, 2016 гг.);
- XI, XII Всероссийская с международным участием научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (2012, 2013 г.); XIII, XIV Международная научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (2014, 2016 гг.);
- XLIV, XLV, XLVI Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (2014, 2015, 2016 гг.);
- X International Vacuum Electron Sources Conference (IVESC) and II International Conference on Emission Electronics (ICEE) (2014 г.);
- XXII Международная конференция «Взаимодействию ионов с поверхностью» (2015 г.);
- XIX, XX Конференция «Взаимодействие плазмы с поверхностью» (2016, 2017 гг.);
- Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2016», XXIII Международная молодёжная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых (2016 г.);
- 14th International Baltic Conference on Atomic Layer Deposition (BALD) (2016 г.);
- International Conference “Micro- and Nanoelectronics” (ICMNE) (2016 г.).

Личный вклад. Материалы и результаты диссертационного исследования получены соискателем лично или с соавторами. Личный вклад автора для достижения полученных результатов носит определяющий характер и заключается в получении и обобщении данных по дифференциальным сечениям неупругого рассеяния электронов в твердых телах, усовершенствовании методики восстановления сечений неупругого рассеяния. Созданный в диссертационной работе метод анализа слоисто неоднородных мишеней включает следующие этапы: 1) восстановление дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов, 2) верификацию полученных сечений на основе спектров ХПЭ и РФЭС, 3) анализ исследуемых образцов на основе многократного решения прямых задач (фитинга). Разработанные подходы были применены для описания различных электронных спектров (ХПЭ, РФЭС, ЭОС, СПУЭ, СОЭ), а также для анализа различных образцов.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 91 страницу с 50 рисунками и 5 таблицами. Список литературы содержит 115 наименований.

Глава 1. Современные методы анализа твёрдого тела

Основными задачами элементного анализа как аналитического метода являются: 1) идентификация наличия того или иного элемента в анализируемом объекте, что важно, в частности, для контроля процесса очистки мишени от загрязнений; 2) определение концентрации того или иного элемента в анализируемом объекте; 3) определение распределения того или иного элемента по поверхности или объёму (профиль) анализируемого объекта.

Обычной процедурой является измерение энергетических распределений (спектров) отражённых ионов и электронов и атомов (ионов) отдачи. Поскольку методы анализа на основе рассеяния ионов либо детектирования частиц отдачи, вообще говоря, являются разрушающими, для уменьшения числа радиационных нарушений, создаваемых анализирующим пучком, обычно стремятся предельно уменьшить плотность тока бомбардирующих ионов и соответственно увеличить чувствительность анализаторов.

Главное внимание в современных исследованиях материалов обычно уделяется структуре и составу поверхностных слоёв. Это объясняется тем, что поверхность и приповерхностные области определяют многие механические и химические свойства твёрдых тел: коррозию, трение, износ, адгезию, хрупкость и т.п. Можно целенаправленно изменять состав и структуру наружных слоёв под действием излучения лазера, электронных или ионных пучков, молекулярных кластеров и др.

Существует множество методик анализа поверхности и тонких плёнок, например:

- электронная спектроскопия – методы, основанные на измерении электронных энергетических спектров, а также угловых зависимостей;
- метод ядерных реакций (Nuclear Reaction Analysis – NRA);
- дифракция медленных электронов;
- спектроскопия Резерфордовского обратного рассеяния – POP (Rutherford Backscattering Spectroscopy – RBS);
- вторично-ионная масс-спектроскопия – ВИМС (Secondary Ion Mass Spectrometry – SIMS);
- локальный рентгеноспектральный анализ;

Общий принцип – облучение поверхности или плёнок частицами (фотонами, электронами, нейтронами, ионами) и регистрация детектором исходящего излучения (фотонов, электронов, ионов и др.). Также существует метод, основанный на плавном нагреве исследуемого образца, – термодесорбционная спектроскопия (ТДС). Детектор выдаёт сигнал, который далее обрабатывается с позиций того или иного метода.

Методы также бывают разрушающими (NRA, RBS, SIMS...) и неразрушающими (ДМЭ, электронная спектроскопия...). Исследуемые в данном диссертационном исследовании методы относятся к электронной спектроскопии. Есть различные типы электронной спектроскопии:

- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия – РФЭС (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS, Photoelectron Emission Spectroscopy – PES);

- спектроскопия характеристических потерь энергии электронами СХПЭЭ (Electron Energy Loss Spectroscopy – EELS): «на прострел» (Transmission EELS – TEELS) и «на отражение» (Reflection EELS – REELS);
- спектроскопия отражённых электронов – СОЭ (Spectroscopy of Reflected Electrons – SRE);
- спектроскопия пиков упруго отражённых электронов – СПУЭ (в литературе [1, 2] используется также Electron Rutherford Backscattering – ERBS).

1.1 Спектроскопия атомов отдачи

Элементный анализ может проводиться методом детектирования атомов отдачи. При расшифровке спектров в ряде практически важных случаев может возникнуть неоднозначность. Она обусловлена тем, что а формулу для энергии атомов отдачи

$$E_2 = E_0 \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \psi \quad (1.1)$$

масса зондирующего иона и масса анализируемого атома входят симметричным образом. Поэтому одно и то же значение энергии атомов отдачи может соответствовать как случаю $M_2 > M_1$, так и случаю $M_2 < M_1$. Наиболее очевидный пример – зондирование ионами ^4He поверхности с адсорбированными на ней атомами водорода и кислорода. В этом случае рассчитанные энергии атомов кислорода и водорода оказываются одинаковыми. Для устранения неоднозначности используют зондирующие ионы другой массы, например в указанном случае не ^4He , а ^3He .

Применение ионов с массой, превышающей массу атомов матрицы, при достаточно большом угле наблюдения позволяет значительно уменьшить интенсивность фона ионов, рассеянных атомами матрицы. В тех случаях, когда анализируемые атомы могут образовывать отрицательные ионы (например, когда исследуется адсорбция водорода на поверхности твёрдого тела), часто используется не положительная, а отрицательная ионная компонента выбитых атомов отдачи. При этом пики, соответствующие отрицательным ионам, практически не наложены на фон. Широкий круг вопросов, относящийся к спектроскопии атомов отдачи с использованием ионов с энергиями в несколько килоэлектронвольт, подробно рассмотрен в обзорных работах [3, 4].

При использовании лёгких частиц высоких энергий необходимо учитывать непрерывные потери энергии зондирующей частицы как на её пути в мишени до столкновения с атомом анализируемого элемента, так и после столкновения на пути до выхода из мишени. Вследствие этого для одноэлементной мишени спектр имеет характерную форму – резкий подъём со стороны высоких энергий (точка перегиба которого соответствует энергии однократно рассеянного иона на заданный угол на атоме мишени) и затем монотонное возрастание числа рассеянных частиц по мере уменьшения энергии (рис. 1.1). Если на поверхности образца имеются атомы более тяжёлые, чем атомы матрицы, то при энергиях более высоких, чем энергия, соответствующая краю распределения, наблюдаются пики, аналогичные тем, которые наблюдаются и в случае зондирующих частиц сравнительно низких энергий. Если на поверхности образца имеются атомы, масса кото-

рых меньше массы атомов матрицы, то соответствующие им пики наблюдаются на фоне спектра от матрицы при энергиях, меньших энергии края спектра от матрицы. Если же чужеродные атомы находятся не только на поверхности образца, но и в некотором поверхностном слое, то вместо резких пиков наблюдаются полосы, протяжённость которых по шкале энергий зависит от толщины слоя, в котором распределены эти атомы.

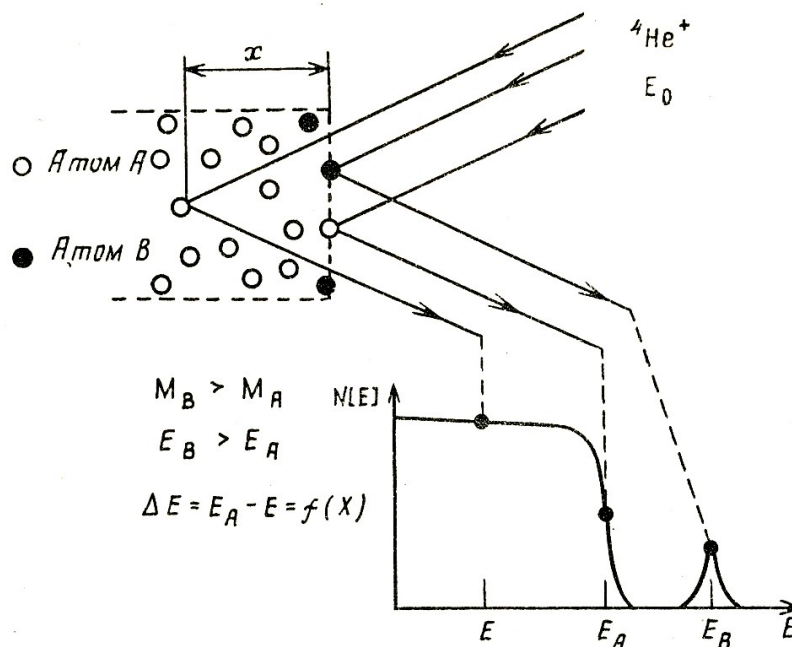


Рисунок 1.1 — Пример энергетического спектра отражённых частиц при зондировании мишени, на поверхности которой имеются чужеродные атомы [5].

Для определения концентрации зондирующих атомов, вообще говоря, необходимо знать дифференциальное эффективное сечение рассеяния либо сечение образования атомов отдачи, закон торможения и вид функции ослабления пучков до и после столкновения, вероятность нейтрализации и эффективность детектирования частиц. В случае использования в качестве зондирующих частиц лёгких частиц высоких энергий, рассеивающихся на большие углы, определение концентрации зондирующих атомов упрощается, поскольку сечения рассеяния являются резерфордскими и, следовательно, точно рассчитываются, а эффективность регистрации не зависит от зарядового состояния и практически равна единице. По этой причине в ряде случаев можно обойтись без градуировки измерительных устройств по эталонным образцам.

1.2 Вторичная ионная масс-спектрометрия

Вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС, Secondary Ion Mass Spectrometry) – стандартный метод анализа поверхности твёрдого тела, в котором атомы и молекулы поверхностных слоев исследуются за счёт их уноса из поверхности под действием ионного распыления и дальнейшего анализа с помощью масс-спектрометра. Распыление может приводить к выходу из поверхности

атомов, находящихся в различных возбужденных состояниях: нейтральные атомы или ионы, обладающие различным зарядом. Вторичная ионная масс-спектрометрия анализирует ионизированные продукты распыления – вторичные ионы. Анализ масс-спектра частиц, покинувших поверхность в результате ионного распыления, является на сегодняшний день одним из самых чувствительных методов исследования состава поверхности [6, 7]. Метод ВИМС использует узко сфокусированные ионные пучки, направленные на поверхность исследуемого образца для проведения высокочувствительного изотопного анализа поверхности. Максимальное пространственное разрешение, которое удастся реализовать в современных установках составляет 50 нм. Чаще всего для увеличения коэффициента распыления ионные пучки располагают под скользящими углами, а энергию уменьшают таким образом, чтобы ионы не проходили глубже нескольких нанометров. Тем самым достигают разрешение по глубине порядка 1 нм. Современные установки для ВИМС обладают средней чувствительностью не хуже 0,01 ppm. Динамический унос материала поверхности позволяет измерить послойные профили элементного состава поверхности, но требует информации о двух основных величинах: скорости распыления материала и разрешении по глубине. Данные величины измеряют экспериментально с помощью тестовых образцов с дельта-слоями, расположенными на известных глубинах. Толщины слоев и скорости осаждения калибруются независимыми методами, такими как, например, оптическая эллипсометрия. Необходимо учитывать параметры ионного распыления, неоднородность кратера при ионном распылении, углы падения ионного пучка, массу ионов, их энергию и многое другое. Также требуется принимать во внимание, что природа процесса ионного распыления носит стохастический характер, что увеличивает погрешность измеряемых послойных распределений. ВИМС получила широкое распространение в различных областях науки и техники. Ее применяют в микро- и нанoeлектронике, когда необходимо определить, небольшие концентрации примесей в полупроводниках [8]. Использование масс-спектрометра в ВИМС позволяет разделить сигналы изотопов и проводить изотопный анализ образцов с высоким разрешением по глубине. Это делает метод одним из основных при анализе изотопов водорода в материалах термоядерных устройств [9]. Несмотря на широкое распространение ВИМС, данный метод обладает рядом существенных недостатков: разрушающая природа метода, зависимость чувствительности от кристаллической структуры; высокая сложность и трудоёмкость калибровки; стохастическая природа ионного распыления, мешающая воспроизводимости метода.

1.3 Методы, основанные на измерении электронных спектров

Электронная спектроскопия основана на измерении энергетических спектров электронной эмиссии, возникающей в результате различных факторов: электронного, рентгеновского, ультрафиолетового и ионного зондирования.

Электронная спектроскопия является одним из основополагающих методов изучения качественного и количественного состава вещества. С её помощью можно получить представ-

ление о составе мишени, ее структуре и электронном строении. Активное развитие данного метода началось в 80-е годы XX века [10] и продолжается сегодня. Среди всех электронно-спектроскопических методик отдельное внимание необходимо уделить рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и Оже-электронной спектроскопии. Если внимательно рассмотреть представленный в работе рис. 1.2, станет понятно, что ученые всего мира с каждым годом все активнее используют данные методы анализа в своих исследованиях. Это неудивительно, так как РФЭС может быть успешно применена для анализа поверхности в самых различных областях науки: физике, химии, геологии, медицине, фармацевтике. С прошлого века активно проводятся исследования в области взаимодействия плазмы с веществом [11, 12]. В этой области электронная спектроскопия также находит всё больше применений.

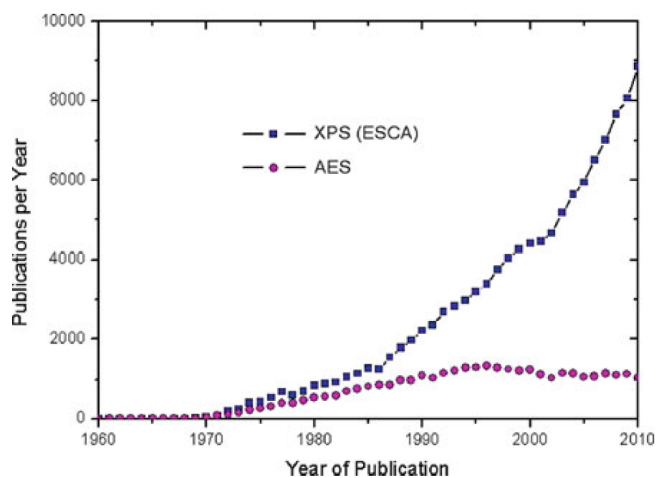


Рисунок 1.2 — Развитие Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в числе публикаций в год [13].

Из 100 установок, закупаемых для исследования поверхностей, 99 – это установки, реализующие РФЭС методику. Популярность РФЭС объясняется большими возможностями метода в определении качественного и количественного состава поверхностных слоев объекта. Интерес вызывает и высокая эффективность РФЭС в расшифровке сигнала в рамках простой модели, полностью игнорирующей процессы упругого рассеяния электронов (Straight Line Approximation), которая дает значительную погрешность, но удовлетворяет исследовательским потребностям. Помимо этого, стоит подчеркнуть, что сигнал РФЭС формируется поверхностным слоем образца, толщина которого составляет несколько нанометров. В свою очередь Оже-спектроскопия привлекает исследователей возможностью выполнять поверхностное сканирование качественного состава мишеней с возрастающим разрешением.

Появление установок электронной спектроскопии, обладающих высоким энергетическим разрешением, позволило реализовать спектроскопию пиков упруго отраженных электронов (СПУЭ), также известную как электронное резерфордское обратное рассеяние (ERBS) [14], по аналогии с широко используемым методом резерфордского обратного рассеяния, основанном на анализе энергетических спектров отраженных легких ионов, обладающих энергиями порядка МэВ. Метод СПУЭ, впервые реализованный в 60-е годы XX века [15], успешно развивался в 80-е годы [10]. В настоящее время метод СПУЭ активно применяется для определения длины свобод-

ного пробега электрона между неупругими соударениями (l_{in} , IMFP) – величины необходимой для реализации количественной электронной спектроскопии. Одним из важных преимуществ СПУЭ считается возможность прямого наблюдения изотопов водорода и гелия [16] – элементов, регистрация которых в стандартных методиках электронной спектроскопии невозможна.

За последние несколько десятков лет в научную практику вошла спектроскопия отраженных электронов (СОЭ) – методика, определяющая послойный состав мишеней по энергетическим спектрам отраженных электронов, измеренных в широком интервале потерь энергии [17, 18]. Метод СОЭ обладает уникальными возможностями, однако основным его недостатком является сложная методика расшифровки спектров [19].

Величины глубин анализа для различных типов электронной спектроскопии представлены в табл. 1.1.

Таблица 1.1 — Характерные глубины анализа и источники различных типов электронной спектроскопии.

Тип спектроскопии	Зонд	Характерная глубина анализа
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия РФЭС (XPS, PES)	Рентгеновский источник (Mg K α : $E_{h\nu} = 1253$ эВ, Al K α : $E_{h\nu} = 1487$ эВ)	$\sim 1 - 10$ нм $\sim l_{in}$
Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами ХПЭ «на отражение» (REELS)	Электронная пушка $E = 0,5 - 50 \dots$ кэВ	$\sim 1 - 100$ нм $\sim l_{in}$
ХПЭ «на прострел» (TEELS)	Электронная пушка $E = 10 - 400$ кэВ	$0,010 - 10$ мкм $\sim l_{in}$
Спектроскопия пиков упруго отраженных электронов СПУЭ (EPES, eRBS)	Электронная пушка $E = 0,5 - 50 \dots$ кэВ	$\sim 1 - 100$ нм $\sim l_{in}$
Спектроскопия отражённых электронов СОЭ (SRE)	Электронная пушка $E_r = 0,5 - 50 \dots$ кэВ	$\sim 0,010 - 1$ мкм $\sim l_{tr}$

Если взять 80-е годы XX века за точку отсчета, можно заметить, что за прошедшее время качественно улучшилась элементная база электронной спектроскопии. За это время энергетическое разрешение энергоанализаторов было доведено до сотых долей процента. Теперь без изменений положения образца, энергоанализатора и зонда можно определить энергетические спектры в интервале углов визирования $\pm 35^\circ$. При этом методы расшифровки электронных спектров, созданные в 80-е годы [20, 21], не претерпели практически никаких изменений, что заметно ограничивает возможности электронной спектроскопии.

Сигнал электронной спектроскопии является результатом регистрации плотности потока электронов, испытавших в неоднородном образце многократные упругие и неупругие рассеяния. По этому сигналу мы должны восстановить качественный и количественный состав образца. Это обратная задача и относится данная проблема к классу некорректных задач математической физики [22]. Наиболее надежным и обоснованным методом решения данной задачи является процедура подбора [22], реализация которой требует выполнения многократного решения прямой задачи

с варьируемыми подгоночными параметрами, определяющими искомые характеристики исследуемой мишени.

Основными методами обработки сигнала ЭС для получения информации о мишени были моделирование методом Монте-Карло в приближении парных соударений, а также аналитический подход на основе транспортного приближения [20]. Однако, метод Монте-Карло не подходит для решения обратных задач на основе фитинга в силу недостаточного быстродействия. В свою очередь, аналитический подход, основанный на транспортном приближении, пригоден для оценки характеристик потока электронов, прошедших в среде путь, превышающий величину транспортного пробега. Тем не менее указанное условие не всегда выполнимо в реальных ситуациях.

Реализация транспортного приближения на основе использования H -функции Чандрасекара ограничивает его только случаем однородных полубесконечных сред. Использование для расчётов в данном приближении приближенных формул приводит в ряде случаев к результатам, отличным от последовательно реализованного транспортного приближения.

В данной работе при построении численных процедур, позволяющих находить точные модели, описывающие плотности потока отраженных электронов, фотоэлектронов и Оже-электронов, мы воспользуемся решением граничных задач для уравнения переноса методом инвариантного погружения [23, 24]. Представленный в работе подход позволит с единой точки зрения описать все наиболее популярные методики электронной спектроскопии.

1.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является наиболее популярным методом анализа поверхностей твердых тел. В течение последних более чем десяти лет число статей по РФЭС опубликованных за год возросло примерно в два раза: с 2993 статей, опубликованных в 1998 году, до 6093 – в 2008 году. Вероятнее всего этот рост продолжится, так как существует необходимость исследования поверхности наноматериалов и наноструктур для различного спектра применений: от здравоохранения и безопасности в аспекте окружающей среды до передовых датчиков, фармацевтики и материалов для альтернативной энергетики.

Общий формализм количественного РФЭС, базирующийся на нескольких упрощениях, самым важным из которых является пренебрежение упругим рассеянием детектируемых фотоэлектронов, был установлен в 1970-х годах [25, 26] и с некоторыми уточнениями используется до сих пор. Он основывается на следующих принятых упрощениях:

1. поверхность исследуемого образца представляет собой плоскость;
2. образец аморфный или поликристаллический, не имеет выраженной анизотропии;
3. состав образца, в пределах информационной глубины однороден;
4. отражением и преломлением рентгеновских лучей пренебрегается;
5. облучаемая рентгеном площадь образца значительно превышает область, с которой поступает сигнал к энергоанализатору;

6. средняя длина свободного пробега рентгеновских фотонов на несколько порядков превышает среднюю длину как неупругого, так и транспортного пробега фотоэлектронов;
7. упругим рассеянием фотоэлектронов в образце пренебрегается;
8. поток фотоэлектронов, двигаясь в образце, затухает по экспоненте.

В статьях [27, 28] говорится о том, что этот простой формализм может быть скорректирован на эффекты упругого рассеяния путём введения дополнительных параметров. Несостоятельность 1, 3, 7 и 8 пунктов показана уже, например, в обзорной работе [20].

В РФЭС поверхность образца облучается фотонами с характеристической энергией. Удобный источник характеристического рентгеновского излучения может быть создан на основе электронной бомбардировки мишеней, например, Mg и Al. Для этих источников около половины рентгеновского излучения, возникающего при электронной бомбардировке, составляет излучение линии $K_{\alpha 1,2}$. Спектр излучения из K -оболочки Mg представлен на рис. 1.3. Вклад непрерывного спектра менее заметен. Энергии возбуждения, ширины линий основных материалов для анодов рентгеновских источников даны в табл. 1.2.

Таблица 1.2 — Основные характеристические линии для различных материалов, используемых в качестве анодов рентгеновских трубок.

Элемент и линия	Энергия возбуждения, эВ	Ширина линии, мэВ
Mg $K_{\alpha 1,2}$	1253,64	680
Al $K_{\alpha 1,2}$	1486,65	850
Zr M_{ζ}	151,4	770
Y M_{ζ}	132,3	470
Si K_{α}	1739,5	1000
Cu L_{α}	929,7	3800
Zr L_{α}	2042,4	1700
Ag L_{α}	2984,4	2600

Большинство элементов анодов помимо основной наиболее интенсивной линии имеют линии-сателлиты. Эти дополнительные линии усложняют анализ, т.к. возникает необходимость отделения сигнала основной линии от сателлитов. К тому же при анализе формы пиков (PSA) для химических соединений в узкой энергетической области ($5 \div 10$ эВ) при наличии дублетной линии может быть *не менее* $N_{chem} \times N_{doublet} \times N_{sat} = 2 \times 2 \times 3 = 12$ линий. В табл. 1.3 приведены характеристики линий-сателлитов.

Таблица 1.3 — Характеристики линий-сателлитов для Mg и Al анодов.

Линия	Mg анод		Al анод	
	Энергетический сдвиг, эВ	Относительная интенсивность, %	Энергетический сдвиг, эВ	Относительная интенсивность, %
$K_{\alpha 1,2}$	0	100	0	100
$K_{\alpha 3}$	8,4	8,0	9,8	6,4
$K_{\alpha 4}$	10,1	4,1	11,8	3,2
$K_{\alpha 5}$	17,6	0,6	20,1	0,4
$K_{\alpha 6}$	20,6	0,5	23,4	0,3
K_{β}	48,7	0,5	69,7	0,6

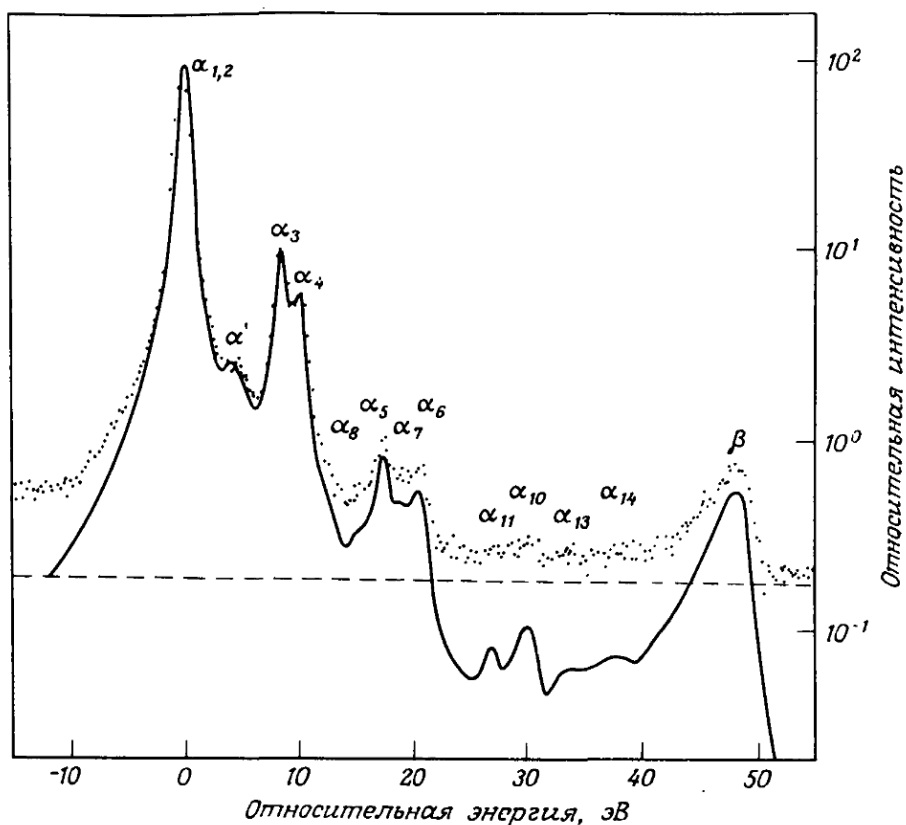


Рисунок 1.3 — Спектр рентгеновского излучения из K -оболочки Mg. Сплошной кривой показана характеристическая «линейчатая» эмиссия после отделения постоянного фона, показанного штриховой прямой [29].

Определение интенсивности пиков

Основной подход анализа спектров РФЭС, существующий в настоящее время, заключается в анализе формы пиков фотоэлектронных линий – Peak Shape Analysis (PSA). Определение интенсивности каждого пика – достаточно сложная и трудоёмкая задача. Основной операцией для начала анализа является вычитание фона, образованного фотоэлектронами многократно испытывавшими неупругое рассеяние. Также на форму пика влияет и наличие сателлитов рентгеновского источника (немонохроматичность источника). Интенсивности пиков могут прямо использоваться для количественного анализа, а также анализ при меньших энергиях относительно пика может давать морфологию образца. Но даже имея в распоряжении рассчитанные интенсивности, получение по ним информации является трудной задачей, при решении которой следует учитывать множество эффектов, например, описанных в [30].

Широко используются три метода вычитания фона. Первый, самый простой тип фона – это линейный фон (рис. 1.4, а). Он может быть выбран между двумя произвольными точками данных (или области спектра) с обеих сторон интересующего нас пика. Другой способ вычитания фона предложил Д. Ширли [31] (рис. 1.4, б). Этот способ вычитания фона может использоваться для приблизительного описания формы распределения неупруго рассеянных электронов от интересующего нас пика. Он так же, как и для линейного фона, требует задания двух точек с разных

сторон исследуемого пика. И наконец, алгоритм, предложенный С. Тугаардом [32] (рис. 1.4, в), может быть использован для более точного описания формы пика измеряемого спектра при энергиях около 10–20 эВ больше энергии пика до 50 эВ ниже энергии пика. Также при данном подходе необходимо знать соответствующее сечение неупругого рассеяния для материала образца. Интенсивность пика, измеренная при использовании метода Тугаарда, менее чувствительна к выбору начальной и конечной энергии области пика, чем метод Ширли или линейный метод. Для вычитания неупругого фона С. Тугаард ввёл понятие дифференциального «универсального сечения неупругого рассеяния электронов», которое периодически уточняется [33]. Во многих приложениях РФЭС исследуемая область спектра может быть описана несколькими функциями для каждой спектральной линии; этот подход полезен в ситуациях, где в области спектра присутствуют составные пики (например, спин-орбитальное расщепление линий или при наличии различных химических состояний одного и того же элемента).

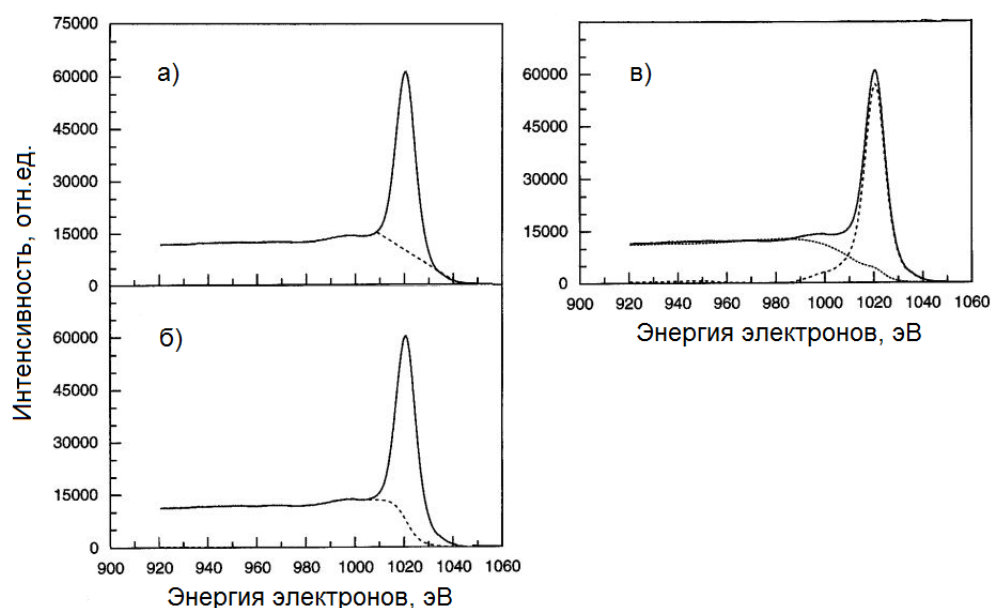


Рисунок 1.4 — Различные способы вычитания фона (на примере пика серебра Ag 3s Si-анод): а) линейный, б) по Ширли [31], в) по Тугаарду [32].

Важно отметить, что относительно узкие пределы (минимальное и максимальное значения энергии в исследуемой области пика), типично выбираемые для линейного фона или фона Ширли, приведут к меньшим значениям интенсивности пика, чем при более широких пределах. Тем не менее, измерения относительных интенсивностей пиков, в общем случае, удовлетворительны для количественного РФЭС-анализа.

Большинство применений РФЭС включают качественный анализ, как описание различных включений в объёме образца. То есть элементы, находящиеся в образце в своих химических состояниях, определяются по измерению энергии связи детектируемых фотоэлектронов, кинетической энергией Оже-электронов, исследованию особенностей так называемых «встрясок» (если валентный электрон при возбуждении переходит в связанное состояние) и валентной зоны. В некоторых приложениях распределение элементов и химических состояний как функции глубины определяется из анализа структур с меньшими кинетическими энергиями, чем «основной» фотоэлектронный пик или из анализа фотоэлектронных интенсивностей как функции угла эмиссии (вылета из

образца). В других приложениях распределения элементов и химических состояний, как функции от положения на поверхности, получаются из различных типов РФЭС-визуализации [34]. Эти качественные применения РФЭС могут также позволить определить и количественный состав, так как они в основном зависят от измеряемых энергий связи и иногда кинетических энергий Оже-электронов. Для этого необходимо обеспечивать корректную калибровку энергетической шкалы экспериментов РФЭС, а также принимать во внимание зарядку непроводящих образцов в течение эксперимента.

В то время как количественные приложения метода РФЭС менее распространены, они необходимы для некоторых целей. Наиболее распространённое применение количественного РФЭС включает в себя определение поверхностного состава, измерение толщин тонких плёнок и оценку поверхностной чувствительности.

В различных исследованиях с помощью метода РФЭС используются четыре основные характеристики, такие как средняя длина свободного пробега электрона между двумя последовательными неупругими соударениями l_{in} («inelastic mean free path» – IMFP), эффективная длина ослабления сигнала («effective attenuation length» – EAL), средняя глубина вылета электронов («mean escape depth» – MED) и, так называемая, информационная глубина («information depth» – ID). Эти четыре термина часто используются взаимозаменяемо, но сейчас имеют различные определения и, следовательно, значения. ID – максимальная глубина, отсчитываемая по нормали к поверхности, с которой получаем информацию. Это определение требует три дополнительных замечания. Во-первых, информационная глубина может существенно отличаться для различных методов анализа поверхности. Она также для каждого метода зависит от анализируемого материала, записываемого сигнала и конфигурации эксперимента. Во-вторых, она может быть соотнесена с толщиной, с глубины которой (с определённой вероятностью, например, 95 % или 99 %) поступает сигнал. В-третьих, она может быть определена путём измерений, расчётов или оценочной функции распределения эмиссии по глубине интересующего нас сигнала.

Эти четыре величины (IMFP, EAL, MED и ID) поверхностной чувствительности требуются для того, чтобы подобающим образом учесть эффекты от упругого рассеяния фотоэлектронов образце. В результате упругого рассеяния величины EAL, MED и ID зависят как от конфигурации установки, так и от свойств образца при упругих и неупругих рассеяниях фотоэлектронов.

Эффекты от морфологии образца

Ключевым приближением в формализме РФЭС было то, что образец считается однородным на информационной глубине. В то время как это приближение действительно только для некоторых приложений. Часто требуется определять с помощью метода РФЭС неоднородных образцов, т.е. послойно (границы раздела параллельны поверхности). Поперечная неоднородность может быть обнаружена с использованием средств РФЭС-визуализации [34], и неоднородности по глубине могут быть обнаружены при анализе спектров в области, где кинетическая энергия мень-

ше, чем у основного пика, или при анализе зависимости интенсивностей пиков от угла эмиссии. Существование неоднородностей по глубине легко определить, сняв два обзорных спектра при двух различных углах эмиссии (например, при 60° и 0° к нормали поверхности). Если в этих двух спектрах нет различий в энергиях связи, то образец можно считать однородным. Если же видны существенные различия, то образец неоднородный по глубине.

Эффекты от поверхностной шероховатости

Эффекты различных типов шероховатости рассматриваются уже достаточно длительное время в рамках количественного РФЭС, начиная с 1974 г. (согласно [20]). С тех пор модели совершенствовались и развивались, особенно рассмотрение уменьшения фотоэлектронных интенсивностей по причине наличия выступов и различий в микроскопическом и макроскопическом описании конфигурации РФЭС. В статье [35] были предложены две модели неоднородностей поверхности. Первая из них представляет перевёрнутую вверх дном пирамиду (в трёхмерном случае) или «треугольную» неровность поверхности (в двумерном случае, рис. 1.5 а). Величина шероховатости в такой модели может изменяться с помощью угла ϕ . Другой моделью является представление поверхности сферическими сегментами (в трёхмерном случае) или «круговыми» (в двумерном случае, рис. 1.5, б). Для такой модели шероховатость поверхности задаётся варьируемым параметром — углом ξ .

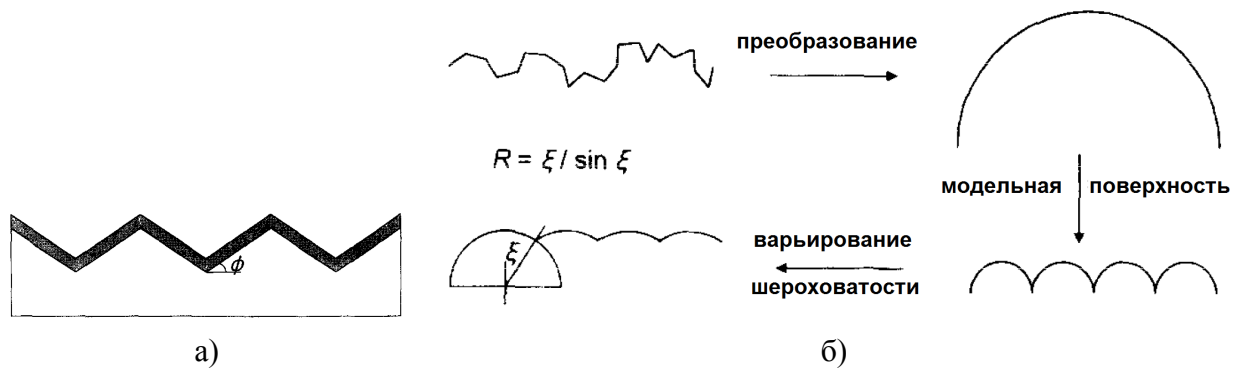


Рисунок 1.5 — Типы двумерной неровности поверхности: а) «треугольная», б) «круговая».

В обеих моделях шероховатость имеет малый вклад по определению толщин тонких плёнок, если угол вылёта фотоэлектронов (относительно нормали к поверхности) близок или равен «магическому углу» (этот термин был введён в [36], считается, что при этом угле можно не учитывать анизотропное рождение фотоэлектронов).

Определение толщин поверхностных плёнок

Важным применением количественного РФЭС является определение толщин поверхностных слоёв нанометрового масштаба. Толщину плёнки обычно можно определить, если полная толщина плёнки примерно меньше в три раза, чем средняя глубина вылета электронов (MED) для условий эксперимента. Толщину плёнки можно определить путём измерения интенсивности сигнала от подложки и от плёнки. В общем случае интенсивность сигнала:

$$I = F_x \left(\frac{d\sigma_{\gamma e}}{d\Omega} \right) l_{in} M c f A_0 T D \Delta\Omega, \quad (1.2)$$

где F_x – средний поток рентгеновского излучения на образец; $\left(\frac{d\sigma_{\gamma e}}{d\Omega} \right)$ – дифференциальное сечение фотоионизации и телесный угол $d\Omega$, в направлении которого эмитируются фотоэлектроны; M – суммарная атомная плотность образца (число атомов в единице объёма); c – доля атомов, эмитирующих фотоэлектроны от интересующего элемента; f – доля фотоэмитированных электронов, образующих «основной» пик (пик, образованный электронами, не потерявшими энергию); A_0 – площадь образца, облучаемая рентгеновским излучением, которая наблюдается анализатором; T – функция пропускания анализатора; D – эффективность детектора; $\Delta\Omega$ – телесный угол приёма фотоэлектронов энергоанализатора.

Рассмотрим слой толщиной z на полубесконечной подложке. Интенсивность сигнала от поверхностного слоя I_z может быть определена из общего формализма РФЭС по следующей формуле:

$$I_z = I_z^\infty \left[1 - \exp \left\{ -\frac{z}{l_{in}^z(E) \cdot \cos \theta_0} \right\} \right], \quad (1.3)$$

где $l_{in}^z(E)$ – средняя длина свободного пробега (IMFP) для фотоэлектронов с энергией E , движущихся в материале, из которого состоит слой толщиной z ; I_z^∞ – интенсивность сигнала от слоя бесконечной толщины.

Сигнал от подложки выражается следующим выражением:

$$I_s = I_s^\infty \exp \left\{ -\frac{z}{l_{in}^s(E) \cdot \cos \theta_0} \right\}, \quad (1.4)$$

где I_s^∞ – интенсивность сигнала только от подложки, т.е. без какого-либо слоя на ней.

Абсолютные измерения интенсивностей сигналов очень сложны. Поэтому в эксперименте получают не абсолютные величины I_z и I_s , а их отношение I_z/I_s , что гораздо проще. Толщину поверхностного слоя можно определить, зная это отношение, из следующего выражения:

$$\frac{I_z}{I_s} = \frac{I_z^\infty}{I_s^\infty} \cdot \frac{1 - \exp \left\{ \frac{-z}{l_{in}^z(E) \cos \theta_0} \right\}}{\exp \left\{ \frac{-z}{l_{in}^s(E) \cos \theta_0} \right\}} \quad (1.5)$$

Отношение интенсивностей от чистых материалов I_z^∞/I_s^∞ должно быть получено в отдельных экспериментах (при тех же условиях измерения).

РФЭС с угловым разрешением

В течение последних двух десятилетий техника рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением продолжает развиваться. Кратко, измеряются интенсивности от фотоэлектронов в широком диапазоне углов эмиссии; эти данные анализируются для получения толщин слоёв и/или профилей состава образца по глубине. К сожалению, анализ данных РФЭС УР относится к классу так называемых некорректных задач математической физики, для которых достаточно сложно получить единственное решения. На практике необходимо использовать как можно больше информации о структуре образца, а также получаемые данные должны обладать высоким отношением сигнал-шум. Данные РФЭС УР часто получают простым вращением образца, но также существует оборудование, на котором угловые распределения получаются без вращения образца, при неизменной конфигурации. В первом случае преимущество заключается в том, что угол между направлением рентгеновского источника и анализатором фиксирован и близок к магическому углу ($54,7^\circ$) [20]; в этом случае считается, что можно пренебречь угловой анизотропией фотоэлектронной эмиссии. Во втором случае преимущество в том, что образец не движется в процессе снятия сигнала (важный фактор для больших образцов); ещё одним важным преимуществом является автоматическое снятие сигнала с одной и той же области образца.



Рисунок 1.6 — Вид установки Theta Probe для РФЭС УР.

В настоящее время техника для РФЭС УР выпускается промышленно. Наиболее распространённой установкой является Theta Probe, изображение которой приведено на рис. 1.6.

1.5 Методы восстановления дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов, основанные на обратной свертке экспериментальных спектров

Для корректного описания электронного спектра необходимо учитывать аппаратную функцию энергоанализатора, немонахроматичность зондирующего излучения, лоренцевскую форму рождающихся фотоэлектронов [37], эффект Доплера, возникающий из-за теплового движения атомов мишени, и другие факторы, влияющие на форму экспериментально регистрируемого сигнала. Для определенности будем рассматривать полубесконечную модель мишени. Тогда разложение функции $S(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ по кратностям неупругого рассеяния $x_{in}^k(\Delta)$ имеет вид:

$$S(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi) = S_0(\mu_0, \mu, \varphi) \int_0^{E_0} D(\Delta - \varepsilon) s_0(\varepsilon) d\varepsilon + \sum_{k=1}^{\infty} S_k(\mu_0, \mu, \varphi) \int_0^{E_0} \int_0^{\varepsilon} D(\Delta - \varepsilon') s_0(\varepsilon' - \varepsilon) d\varepsilon' \cdot x_{in}^k(\varepsilon) d\varepsilon \quad (1.6)$$

где функция $D(\Delta)$ определяется аппаратной функцией энергоанализатора и доплеровским уширением, а $s_0(\Delta)$ представляет собой энергетический спектр зондирующего пучка электронов в спектроскопии пиков упруго отраженных электронов (СПУЭ) [38] и ХПЭ или энергетический спектр «рожденных» фотоэлектронов в РФЭС и ЭОС [13, 39].

В большинстве методов восстановления $x_{in}(\Delta)$ используются только функции R и T . При этом спектры ХПЭ нормируются на площадь под упругим пиком, а затем из них вычитается упругий пик. Таким образом, сечение восстанавливается из обработанного сигнала $\tilde{S}$, имеющего вид:

$$\tilde{S}(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi) = \frac{S(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)}{S_0(\mu_0, \mu, \varphi)} - \int_0^{E_0} D(\Delta - \varepsilon) s_0(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{1}{S_0(\mu_0, \mu, \varphi)} \sum_{k=1}^{\infty} S_k(\mu_0, \mu, \varphi) \int_0^{E_0} \int_0^{\varepsilon} D(\Delta - \varepsilon') s_0(\varepsilon' - \varepsilon) d\varepsilon' \cdot x_{in}^k(\varepsilon) d\varepsilon \quad (1.7)$$

Для построения численной схемы делается следующее допущение:

$$\int_0^{E_0} \int_0^{\varepsilon} D(\Delta - \varepsilon') s_0(\varepsilon' - \varepsilon) d\varepsilon' \cdot x_{in}^k(\varepsilon) d\varepsilon \approx x_{in}^k(\Delta) \quad (1.8)$$

Из формулы (1.8) при $k = 1$ видно, что определяется не искомое $x_{in}(\Delta)$, а некая функция, похожая на эффективное дифференциальное неупругое сечение.

Процедура восстановления сечений в однослойной модели

Построим численную схему восстановления $x_{in}(\Delta)$ (в смысле, указанном в уравнении (1.8)) для случая, когда мишень представлена однородной моделью потерь энергии. Формулу (1.7) с учётом (1.8) можно переписать в виде

$$\tilde{S}(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi) = C_1(\mu_0, \mu, \varphi) x_{in}(\Delta) + \sum_{k=2}^{\infty} C_k(\mu_0, \mu, \varphi) x_{in}^k(\Delta), \quad (1.9)$$

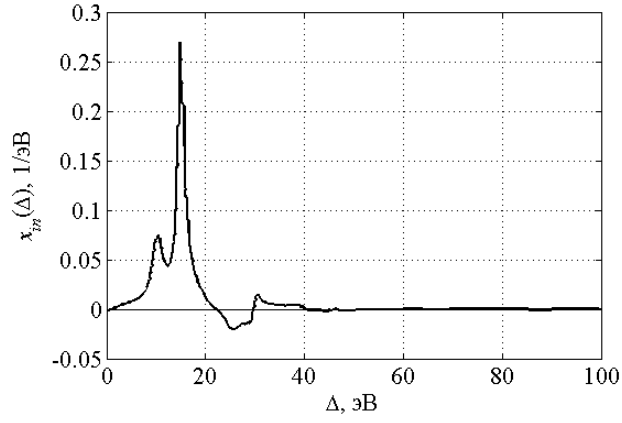


Рисунок 1.7 — «Среднее по мишени» дифференциальное сечение неупругого рассеяния электронов в Al ($E_0 = 2$ кэВ), определённое в работе [40].

где $C_k = S_k/S_0$. Функцию $\tilde{S}(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ отождествляем с экспериментально измеренным сигналом ХПЭ (REELS, TEELS), который нормирован на площадь под пиком упруго рассеянных электронов и из которого вычтен упругий пик.

Разделим ось потерь энергии Δ на интервалы с шагом h :

$$\Delta_i = i \cdot h. \quad (1.10)$$

Считаем, что вкладом многократного рассеяния можно пренебречь в области малых потерь энергии. Кроме того, полагаем, что

$$x_{in}(0) = 0, \quad (1.11)$$

из чего следует

$$\tilde{S}(\Delta_0 = 0) = 0. \quad (1.12)$$

Эти приближения позволяют нам при расчете $\tilde{S}(\Delta_1)$ оставить в (1.9) только первое слагаемое:

$$\tilde{S}(\Delta_1) = C_1 x(\Delta_1). \quad (1.13)$$

Далее в этом параграфе, чтобы не загромождать формулы, опустим индекс «in» в обозначении сечения неупругого рассеяния $x(\Delta) = x_{in}(\Delta)$. Таким образом, $x(\Delta_1)$ может быть просто рассчитан:

$$x(\Delta_1) = \frac{\tilde{S}(\Delta_1)}{C_1}. \quad (1.14)$$

Для расчета $\tilde{S}(\Delta_2)$ учтем в уравнении (1.9) два члена ряда:

$$\tilde{S}(\Delta_2) = C_1 x(\Delta_2) + C_2 x^2(\Delta_2). \quad (1.15)$$

Величина $x^2(\Delta_2)$ может быть вычислена на основе формулы (2.5), методом прямоугольников:

$$x^2(\Delta_2) = h(x(\Delta_0)x(\Delta_2) + x(\Delta_1)x(\Delta_1)) = hx(\Delta_1)x(\Delta_1). \quad (1.16)$$

Подставляя (1.16) в (1.15), получаем:

$$\tilde{S}(\Delta_2) = C_1x(\Delta_2) + C_2hx(\Delta_1)x(\Delta_1). \quad (1.17)$$

Формула (1.17) позволяет найти $x(\Delta_2)$:

$$x(\Delta_2) = \left(\tilde{S}(\Delta_2) - C_2hx(\Delta_1)x(\Delta_1) \right) \cdot \frac{1}{C_1}. \quad (1.18)$$

Продолжая пошаговое движение в область больших потерь энергии, для $x(\Delta_k)$ имеем:

$$\begin{aligned} x(\Delta_k) &= \left(\tilde{S}(\Delta_k) - C_2x^2(\Delta_k)h - C_3x^3(\Delta_k)h^2 - \dots - C_kx^k(\Delta_k)h^{k-1} \right) \cdot \frac{1}{C_1} = \\ &= \left(\tilde{S}(\Delta_k) - \sum_{n=2}^k C_nx^n(\Delta_k)h^{n-1} \right) \cdot \frac{1}{C_1}. \end{aligned} \quad (1.19)$$

Уравнение (1.19) определяет аналитическую процедуру восстановления сечения, представленного уравнением (1.8). Данный метод эквивалентен методу, сформулированному С. Тугаардом [40], в котором коэффициенты C_i рассчитываются в P_1 -приближении. Основной недостаток описанного метода и метода Тугаарда заключается в том, что они не учитывают различий в сечениях в приповерхностном слое и однородном массиве, удаленном от поверхности.

На рис. 1.7 указан характерный для однородной модели потерь энергии вид дифференциального сечения неупругих потерь энергии электронов $x_{in}(\Delta)$. Вид представленного на рис. 1.7 сечения типичен для методики Тугаарда. Характерны следующие недостатки: 1) выполнение условия (1.12); 2) в сечении имеется область нефизических, отрицательных значений; 3) присутствуют особенности (см. область потерь $30 \div 50$ эВ), не имеющие физического смысла. Приходится отметить, что несмотря на столь неудовлетворительные результаты, получаемые на основе однородной модели, она является основной методикой получения информации о дифференциальных сечениях неупругих потерь энергии электронов [41].

Модификация однослойного алгоритма

Аналитическая простота метода Тугаарда стимулировала попытки модификации и уточнения описанной методики.

Избавиться от первого недостатка метода, описанного в предыдущей части, можно, если перейти к итерационной процедуре. Для этого перепишем уравнение (1.9):

$$x_{in}(\Delta) = \frac{1}{C_1} \left[\tilde{S}(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi) - \sum_{k=2}^{\infty} C_k(\mu_0, \mu, \varphi) x_{in}^k(\Delta) \right]. \quad (1.20)$$

Положим $x_{in}(\Delta) = 0$ на всем интересующем нас энергетическом интервале потерь энергий в правой части уравнения (1.20), что приводит нас к первому приближению

$$x_{in}(\Delta) = \frac{1}{C_1} \tilde{S}(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi) \quad (1.21)$$

Далее уравнение (1.21) подставляется в правую часть уравнения (1.20) для нахождения очередного приближения. На практике описанная итерационная процедура сходится за $5 \div 10$ итераций. Основное её преимущество перед классическим методом Тугаарда заключается в том, что оно построено без допущения (1.11).

Процедура восстановления сечений в двухслойной модели

Обилие недостатков, присущих однородной модели стимулировало создание метода прямого решения обратной задачи, учитывающего различие в законах потерь энергии в приповерхностных слоях («surface») и в однородном, удалённом от поверхности массиве мишени («bulk»). Впервые эта попытка была выполнена В. Вернером [42].

Метод основан на обработке двух спектров ХПЭ, измеренных в существенно различных геометриях. Наличие двух спектров открывает возможность определения двух дифференциальных сечений неупругого рассеяния: сечения $x_B(\Delta)$, описывающего процесс потерь энергии в однородном массиве, удалённом от поверхности, и сечении $x_S(\Delta)$, ответственном за процессы в поверхностном слое.

Рассмотрим допущения необходимые для построения двухслойной модели: пренебрегается процессами отражения восходящего потока электронов от поверхностного слоя; однородный массив считается полубесконечным (см. рис. 1.8, а).

Сосредоточимся вначале на двухслойной модели процесса формирования потока отраженных электронов. Обработаем экспериментально измеренные спектры подобно тому, как это было выполнено в однослойном алгоритме, отнормировав их на площадь под упругим пиком и исключив пик упруго отраженных электронов. Процессы представленные на рис. 1.8 в односкоростном приближении можно представить формулой:

$$Y_R(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi) = \int_0^{\Delta} R_B(\Delta - \varepsilon, \mu_0, \mu, \varphi) T_S(\tau_S, \varepsilon, \mu_0, \mu, \varphi) d\varepsilon. \quad (1.22)$$

Представляя функции пропускания и отражения в виде формулы (2.4) и подставив в (1.22), получаем:

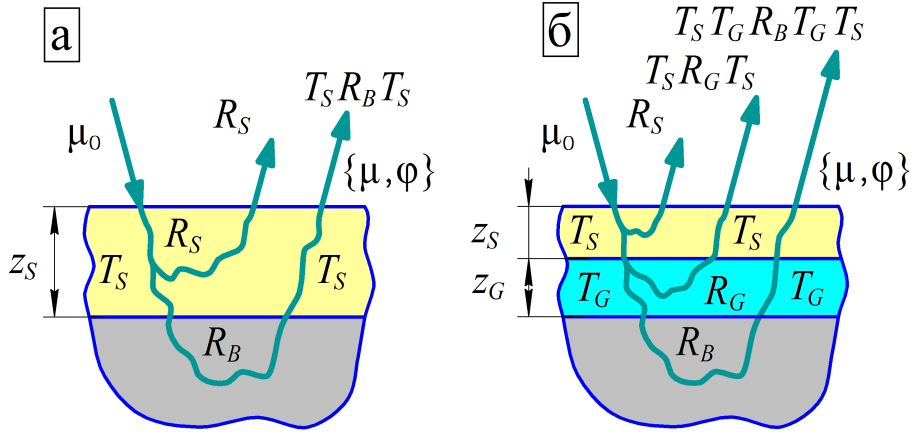


Рисунок 1.8 — Модели формирования спектров ХПЭ отраженных электронов: а) двухслойная, б) трёхслойная.

$$Y_R(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi) = C_{10}(\mu_0, \mu, \varphi) x_B(\Delta) + C_{01}(\mu_0, \mu, \varphi) x_S(\Delta) + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} C_{ij}(\mu_0, \mu, \varphi) \int_0^{\Delta} x_B^i(\Delta - \varepsilon) x_S^j(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (1.23)$$

где $C_{ij} = C_B^i C_S^j$.

Пусть функции $Y_R(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$, $\tilde{Y}_R(\Delta, \tilde{\mu}_0, \tilde{\mu}, \tilde{\varphi})$ определяют экспериментально измеренные в разных геометриях и отнормированные по указанной выше схеме спектры, которые необходимы нам для определения $x_B(\Delta)$, $x_S(\Delta)$. Представим второй спектр в виде формулы, аналогичной формуле (1.23):

$$\tilde{Y}_R(\Delta, \tilde{\mu}_0, \tilde{\mu}, \tilde{\varphi}) = \tilde{C}_{10}(\tilde{\mu}_0, \tilde{\mu}, \tilde{\varphi}) x_B(\Delta) + \tilde{C}_{01}(\tilde{\mu}_0, \tilde{\mu}, \tilde{\varphi}) x_S(\Delta) + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \tilde{C}_{ij}(\tilde{\mu}_0, \tilde{\mu}, \tilde{\varphi}) \int_0^{\Delta} x_B^i(\Delta - \varepsilon) x_S^j(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (1.24)$$

В силу предположения (1.11) имеем: $Y_R(0, \mu_0, \mu, \varphi) = 0$, $\tilde{Y}_R(0, \tilde{\mu}_0, \tilde{\mu}, \tilde{\varphi}) = 0$. Далее для упрощения записи мы не будем указывать угловые аргументы.

Для первой точки Δ_1 в (1.23) и (1.24) учтём только линейные члены:

$$\begin{cases} Y_R(\Delta_1) = C_{10}x_B(\Delta_1) + C_{01}x_S(\Delta_1), \\ \tilde{Y}_R(\Delta_1) = \tilde{C}_{10}x_B(\Delta_1) + \tilde{C}_{01}x_S(\Delta_1), \end{cases} \quad (1.25)$$

или в матричной форме:

$$\begin{pmatrix} Y_R(\Delta_1) \\ \tilde{Y}_R(\Delta_1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{10} & C_{01} \\ \tilde{C}_{10} & \tilde{C}_{01} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_B(\Delta_1) \\ x_S(\Delta_1) \end{pmatrix}. \quad (1.26)$$

Откуда

$$\begin{pmatrix} x_B(\Delta_1) \\ x_S(\Delta_1) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{10} & C_{01} \\ \tilde{C}_{10} & \tilde{C}_{01} \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} Y_R(\Delta_1) \\ \tilde{Y}_R(\Delta_1) \end{pmatrix}. \quad (1.27)$$

Для n -ой точки учитываем в (1.23) и (1.24) все слагаемые со степенью не более n :

$$\begin{cases} Y_R(\Delta_n) = C_{10}x_B(\Delta_n) + C_{01}x_S(\Delta_n) + \sum_{\forall(i+j) \leq n} C_{ij} \int_0^\Delta x_B^i(\Delta - \varepsilon) x_S^j(\varepsilon) d\varepsilon, \\ \tilde{Y}_R(\Delta_n) = \tilde{C}_{10}x_B(\Delta_n) + \tilde{C}_{01}x_S(\Delta_n) + \sum_{\forall(i+j) \leq n} \tilde{C}_{ij} \int_0^\Delta x_B^i(\Delta - \varepsilon) x_S^j(\varepsilon) d\varepsilon. \end{cases} \quad (1.28)$$

Значения интегралов в уравнении (1.28) рассчитываются с помощью формул численного интегрирования. При этом неизвестные $x_B(\Delta_n)$ и $x_S(\Delta_n)$ умножаются на нулевые значения $x_B(0)$ и $x_S(0)$. Окончательно получаем:

$$\begin{pmatrix} x_B(\Delta_n) \\ x_S(\Delta_n) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{10} & C_{01} \\ \tilde{C}_{10} & \tilde{C}_{01} \end{pmatrix}^{-1} \times \begin{pmatrix} Y_R(\Delta_n) - \sum_{\forall(i+j) \leq n} C_{ij} \int_0^\Delta x_B^i(\Delta - \varepsilon) x_S^j(\varepsilon) d\varepsilon \\ \tilde{Y}_R(\Delta_n) - \sum_{\forall(i+j) \leq n} \tilde{C}_{ij} \int_0^\Delta x_B^i(\Delta - \varepsilon) x_S^j(\varepsilon) d\varepsilon \end{pmatrix}. \quad (1.29)$$

Описанный метод был обобщен на трёхслойные модели в [43].

Идеологически схожая процедура была предложена в работе [42]. Она основана на Фурье-преобразовании уравнений (1.23) и (1.24):

$$Y_R(q) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} C_{ij} x_B^i(q) x_S^j(q), \quad (1.30)$$

$$\tilde{Y}_R(q) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \tilde{C}_{ij} x_B^i(q) x_S^j(q). \quad (1.31)$$

Далее, в Фурье-образе сечения представляются в виде

$$x_B(q) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \alpha_{ij} Y_R(q) \tilde{Y}_R(q), \quad (1.32)$$

$$x_S(q) = \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} \beta_{ij} Y_R(q) \tilde{Y}_R(q), \quad (1.33)$$

где q – это Фурье-образ потерь энергии Δ . Подставляя (1.32) и (1.33) в (1.30) и (1.31) и приравняв коэффициенты, стоящие перед одинаковыми степенями x_B и x_S , находятся коэффициенты α_{ij} и β_{ij} . Наконец, применяя обратное преобразование Фурье для (1.32) и (1.33), находим искомые сечения.

Несмотря на то что оба метода учитывают различный характер потерь энергии в приповерхностной области и в объёме мишени, они являются неустойчивыми. Это приводит к тому, что шум в экспериментальных спектрах приводит к появлению множества особенностей в x_B и x_S , лишенных какого-либо физического смысла.

В [42] был предложен комбинированный алгоритм на основе метода Тугаарда. Сначала применяется метод Тугаарда для определения эффективного сечения $x^{eff}(\Delta)$. Далее полученный результат представляется в виде взвешенной суммы сечений в каждом из слоев и их свертки, например:

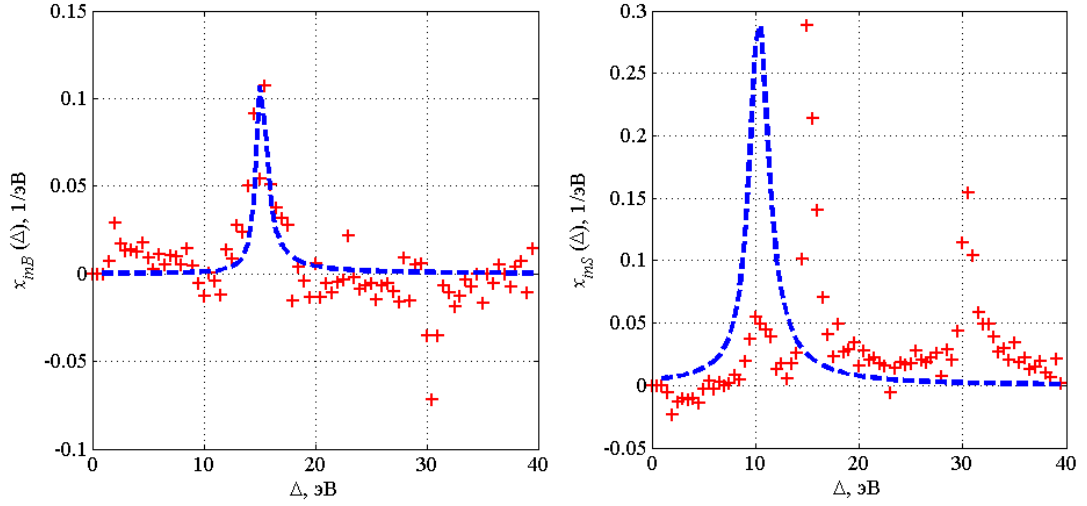


Рисунок 1.9 — Дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов в Al ($E_0 = 40$ кэВ): а) $x_{inB}(\Delta)$, б) $x_{inS}(\Delta)$. Пунктир – рассчитанные по теории Друде [44, 45, 46], плюсы – численно восстановленные в двухслойной модели по формуле (1.29).

$$x^{eff}(\Delta) \approx \alpha_1 x_B(\Delta) + \alpha_2 x_S(\Delta) + \alpha_{1,2} \int_0^\Delta x_B(\Delta - \varepsilon) x_S(\varepsilon) d\varepsilon \quad (1.34)$$

Такой подход несколько повышает устойчивость метода, однако, так как выражение (1.34) само является приближенным, комбинированный метод в целом не приводит к более точному решению. В силу плохой обусловленности метода проблема восстановления дифференциального сечения решается методом Тугаарда.

На рис. 1.9 показан результат работы алгоритма согласно уравнению (1.29). Сечения восстановлены из спектров Al при энергии зондирующего пучка $E_0 = 40$ кэВ, приведенных на рис. 1.10. Несмотря на то, что решения уравнения (1.29) приводит к сечениям, лишенным физического смысла, обратная их подстановка в формулу (1.23) дает в точности экспериментальные спектры. На рис. 1.9 также показаны сечения, рассчитанные по теории Друде [45, 46, 44]. Как видно из рис. 1.10, спектры рассчитанные по ним, также хорошо совпадают с экспериментальными данными. Этот пример служит иллюстрацией того, что восстановление сигнала однократного рассеяния из сигнала многократного рассеяния относится к классу некорректных задач математической физики, являясь в ситуациях, показанных в данной работе, плохо обусловленной (число обусловленности порядка 10).

1.6 Основные результаты и выводы главы 1

Методы анализа, которые применяются сегодня и которые планируется применять в будущем, должны соответствовать основным критериям: неразрушающая природа метода, достаточные глубины анализа, оптимальная стоимость и малые габариты исследовательского оборудова-

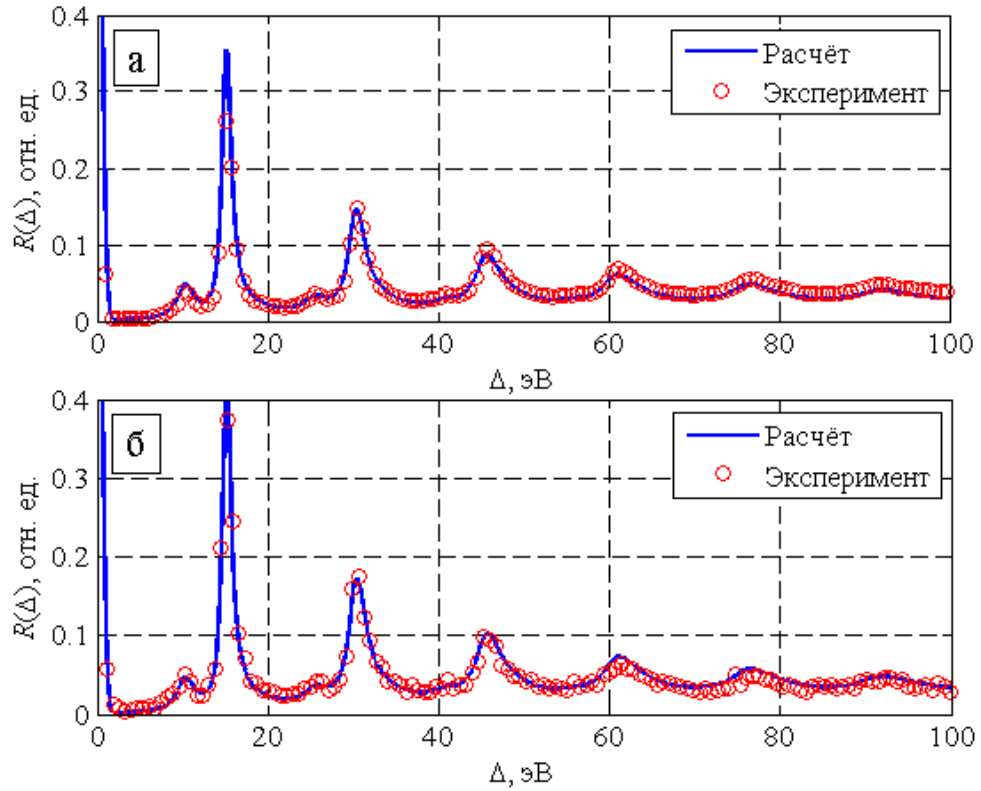


Рисунок 1.10 — Спектр характеристических потерь энергии Al ($E_0 = 40$ кэВ): круги – эксперимент [43], сплошная линия – спектры, рассчитанные с использованием сечений из теории Друде, параметры дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов определены на основе метода подбора (см. п. 3.2). а) $\theta_0 = 45^\circ$, $\theta_0 = 45^\circ$, $\varphi = 90^\circ$; б) $\theta_0 = 67.5^\circ$, $\theta_0 = 67.5^\circ$, $\varphi = 0^\circ$.

ния, наличие развитой теоретической базы для корректной интерпретации результатов. Этим критериям удовлетворяют методы анализа, использующие электроны и фотоны в качестве зондирующих частиц – методы электронной спектроскопии. Применение рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии пиков упруго отраженных электронов, спектроскопия характеристических потерь энергии электронов, спектроскопия отраженных электронов должно позволить решить задачу восстановления послойных профилей элементного и изотопного состава углеродных и углеводородных покрытий. Точность определения толщин зависит от индивидуальных для каждого элемента длин пробега электронов (l_{in} , l_{tr}). Характерные глубины анализа для различных типов спектроскопии представлены в табл. 1.1. Задачей данного исследования является разработка методики определения послойного состава и морфологии покрытий без нарушения их целостности с субмонослойным разрешением от нанометрового до микрометрового диапазона на основе комплексного применения стандартных и новых разрабатываемых методов электронной спектроскопии.

Глава 2. Последовательный расчёт спектров электронной спектроскопии с учётом многократных упругих и неупругих рассеяний.

2.1 Описание процесса переноса электронов в однородном слое твёрдого тела на основе уравнения переноса

Описание транспорта электронов, легких ионов и фотонов в однородном слое твердого тела будет вестись на основе уравнения переноса. Введем обозначение $N(z, \Delta, \Omega)$ для дифференциальной плотности потока частиц на глубине z , летящих под углом $\Omega = \{\mu, \varphi\}$ (см. рис. 2.1), $\mu = \cos \theta$ (φ – азимутальный угол, θ – полярный угол), с энергией E ($\Delta = E_0 - E$ – потеря энергии, E_0 — начальная энергия атомных частиц). Уравнение для функции $N(z, \Delta, \Omega) = N(z, \Delta, \mu, \varphi)$ в рамках чисто малоуглового описания неупругого рассеяния, в односкоростном приближении, допускает запись:

$$\begin{aligned} \mu \frac{\partial}{\partial z} N(z', \Delta, \mu, \varphi) = & -n(\sigma_{el} + \sigma_{in}) N(z', \Delta, \mu, \varphi) + \\ & + n \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 N(z', \Delta, \mu', \varphi') \omega_{el}(E_0; \mu', \varphi', \mu, \varphi) d\mu' d\varphi' + \\ & + n \int_0^\Delta N(z', \epsilon, \mu, \varphi) \omega_{in}(E_0; \Delta - \epsilon) d\epsilon, \end{aligned} \quad (2.1)$$

где n – концентрация атомов среды; z' – глубина, отсчитываемая от поверхности мишени; $\omega_{el}(E_0; \mu', \varphi', \mu, \varphi)$, σ_{el} – дифференциальное и полное сечения упругого рассеяния соответственно, $\{\mu', \varphi'\}$ – направления частицы до акта упругого рассеяния на угол $\{\mu, \varphi\}$ ($\{\mu', \varphi'\} \rightarrow \{\mu, \varphi\}$); $\omega_{in}(E_0; \Delta)$, σ_{in} – дифференциальное и полное сечения неупругого рассеяния соответственно. Уравнение (2.1) следует дополнить граничным условием, которое учитывает тот факт, что моноэнергетический, мононаправленный пучок частиц падает только на верхнюю границу:

$$\begin{cases} N(0, \Delta, \mu, \varphi) = N_0 \cdot \delta(\mu - \mu_0) \delta(\varphi - \varphi_0) \delta(\Delta), & 0 \leq \mu \leq 1, \\ N(z, \Delta, \mu, \varphi) = 0, & -1 \leq \mu \leq 0, \end{cases} \quad (2.2)$$

где z – толщина слоя, $\delta(x)$ – функция Дирака.

Аналогично можно записать

$$\begin{cases} R(z, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi) = \mu_0 N(0, \Delta, \mu, \varphi), & -1 \leq \mu \leq 0, \\ T(z, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi) = \mu_0 N(z, \Delta, \mu, \varphi), & 0 \leq \mu \leq 1. \end{cases} \quad (2.3)$$

Формула (2.3) определяет функции отражения $R(z, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ и пропускания $T(z, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$.

Проблема решения граничной задачи для уравнений подобных (2.1) возникла в конце XIX века. Подчеркнем, что основная проблема состоит не в отыскании спектра решений уравнения (2.1), а в решении граничной задачи формул (2.2), (2.3) для уравнения (2.1).

Энергетический спектр, представленный функциями: $Q(z, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ описывает плотность потока фотоэлектронов, $A(z, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ – плотность потока Оже-электронов, $R(z, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ –

2.2 Метод инвариантного погружения для слоёв конечной толщины

Решение граничной задачи для уравнения переноса методом инвариантного погружения приводит к системе нелинейных уравнений для функций отражения и пропускания, уравнений Амбарцумяна-Чандрасекара [23, 24, 48]. Аналитическое решение этой системы уравнений удастся получить в рамках так называемого модифицированного малоуглового приближения или численного расчёта. Малоугловыми будем называть приближенные вычисления интегралов от произведения плавных функций на функцию, имеющие очень резкий максимум при нулевых углах рассеяния (каковой будет являться индикатриса сечения упругого рассеяния $x_{el}(E_0; \mu_0, \mu, \varphi)$). Подобный вид интегралов позволяет использовать подходы, известные в математике как «метод перевала», а также выполнять аналитические продолжения в области, где подынтегральное выражение пренебрежимо мало по сравнению со значениями, достигаемыми в подынтегральном выражении при нулевых углах рассеяния в сечении упругого рассеяния.

Уравнение (2.1) аналогично уравнению переноса излучения, которое подробно описано в работах В.А. Амбарцумяна, С. Чандрасекара, В.В. Соболева [23, 24, 48]. Оно создает все необходимые предпосылки для решения граничной задачи (2.2), (2.3) методами инвариантного погружения. Общее решение приводит нас к системе из четырех уравнений для функций пропускания $T(\tau, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ и отражения $R(\tau, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ [24]. При рассмотрении удобно ввести следующее обозначение [19]: $x_{el}^+(\mu_0, \mu, \varphi) = x_{el}(\mu_0, \mu, \varphi)$, $sign(\mu_0 \cdot \mu) = 1$ – часть сечения упругого рассеяния, не приводящая в переводу нисходящего потока в восходящий и наоборот, т.е. описывающая лишь небольшую коррекцию движения, а не разворот; $x_{el}^-(\mu_0, \mu, \varphi) = x_{el}(\pm\mu_0, \mp\mu, \varphi)$, $sign(\mu_0 \cdot \mu) = -1$, часть сечения упругого рассеяния, описывающая отражение. Рассмотрим изменение функций также при добавлении тонкого слоя толщиной $d\tau \ll 1$ такого, что двукратными рассеяниями в нем можно пренебречь. Выполнив указанные выше выкладки, приходим к системе уравнений, которая является обобщением системы, впервые полученной С. Чандрасекаром [24].

Уравнения для функций R , T , Q и A

Уравнения (2.4) описывают энергетические спектры различных типов электронной спектроскопии. Различия в уравнениях определяются видом функций $Q_k(\tau, \mu_0, \mu, \varphi)$, $A_k(\tau, \mu_0, \mu, \varphi)$ и $R_k(\tau, \mu_0, \mu, \varphi)$, $T_k(\tau, \mu_0, \mu, \varphi)$, которые являются решениями уравнений, зависящими в свою очередь от дифференциальных сечений упругого рассеяния $\omega_{el}(\mu_0, \mu, \varphi)$ и альбедо для однократного упругого рассеяния λ .

Для нахождения функций $Q_k(\tau, \mu_0, \mu, \varphi)$ необходимо также знание функций $R_k(\tau, \mu_0, \mu, \varphi)$. В работах [49, 50, 51] представлена система матричных уравнений для данных функций $Q_k(\tau, \mu_0, \mu, \varphi)$ и $R_k(\tau, \mu_0, \mu, \varphi)$, полученных на базе метода инвариантного погружения. Дополни-

тельные процессы, возникающие в результате добавления слоя $d\tau$ над поверхностью мишени, представлены на рис. 2.2. Уравнение для функции $Q_k(\tau, \mu_0, \mu, \varphi)$ имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_k}{\partial \tau} + \frac{1}{\mu} Q_k - (1 - \delta_{k0}) \frac{1-\lambda}{\mu} Q_{k-1} = & \delta_{k0} \lambda_\gamma f + \lambda_\gamma f \otimes R_k + \\ & + \lambda Q_k \otimes x_{el}^+ + \lambda \sum_{j=0}^k Q_j \otimes x_{el}^- \otimes R_{k-j}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

граничное условие для уравнения (2.6):

$$Q_k(0, \mu_0, \mu, \varphi) = 0. \quad (2.7)$$

где $\omega_{el}(\mu', \mu, \varphi')$, σ_{el} – дифференциальное и полное сечения упругого рассеяния, $x_{el}(\mu', \mu, \varphi') = \omega_{el}(\mu', \mu, \varphi') / \sigma_{el}$; $\sigma_{\gamma e}$ – полное сечение фотоионизации;

$$\begin{aligned} \lambda = \frac{\sigma_{el}}{\sigma_{el} + \sigma_{in}} = \frac{l_{in}}{l_{el} + l_{in}}, \quad \lambda_\gamma = \frac{\sigma_{\gamma e}}{\sigma_{el} + \sigma_{in}}, \\ f(\mu_0, \mu, \varphi) = \frac{1}{4\pi} \sum_{i=0}^3 B_i P_i(\cos \psi) = \\ = \frac{1}{4\pi} \left[1 - \frac{\beta}{4} (3 \cos^2 \psi - 1) + \left(\frac{\gamma}{2} \sin^2 \psi + \delta \right) \cos \psi \right], \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$B_0 = 1; B_1 = \frac{\gamma}{5} + \delta; B_2 = -\frac{\beta}{2}; B_3 = -\frac{\gamma}{2},$$

$$\cos \psi = \mu_0 \mu - \sqrt{(1 - \mu_0^2)(1 - \mu^2)} \cos \varphi,$$

$$F(\mu_0, \mu, \varphi) = \sigma_{\gamma e} f(\mu_0, \mu, \varphi),$$

$F(\mu_0, \mu, \varphi)$ – функция источников фотоэлектронов [52, 53], β – дипольный параметр асимметрии фоторождения электрона, γ и δ – недипольные параметры.

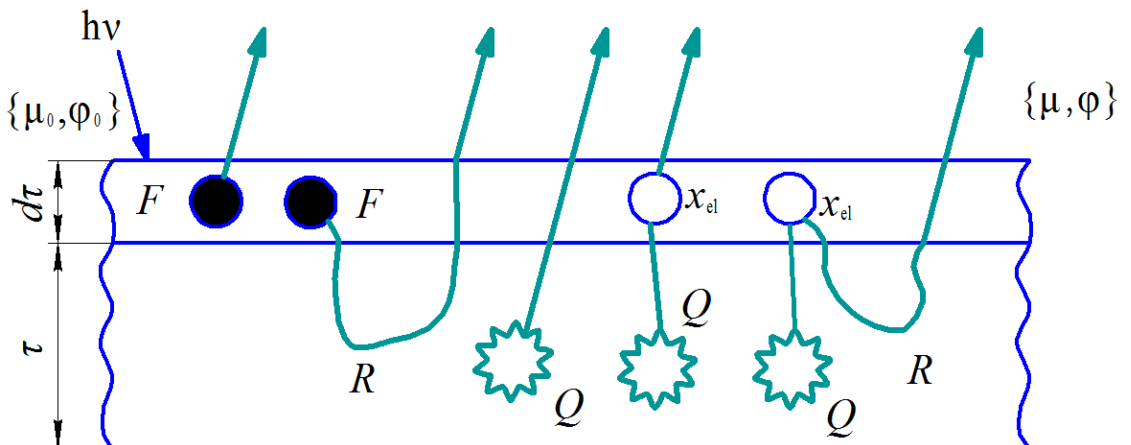


Рисунок 2.2 — Процессы, приводящие к изменению потока фотоэлектронов в результате появления тонкой полоски $d\tau$ над слоем τ . Закрашенные круги – фоторождение в добавленном слое $F(\mu_0, \mu, \varphi)$, полые круги – процесс упругого рассеяния в добавленном слое x_{el} , «звезды» – фоторождение в массиве мишени $Q(\tau)$.

В уравнении (2.6) используется обозначение:

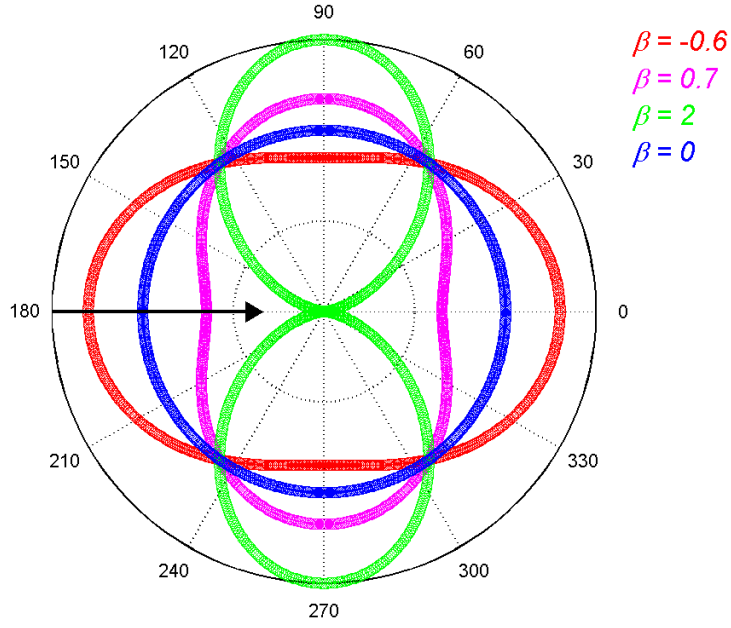


Рисунок 2.3 — Угловое распределение фотоэлектронов при рождении для различных параметров асимметрии (стрелкой обозначено направление падения рентгеновского излучения) в дипольном приближении.

$$x_{el}^- \otimes R_m = \int_0^{2\pi} \int_0^1 x_{el}(\mu_0, \mu', \varphi') \cdot R_m(\tau, \mu', \mu'', \varphi'' - \varphi') \frac{d\mu'}{\mu'} d\varphi' \quad (2.9)$$

Для функций $R_k(\tau, \mu_0, \mu, \varphi)$ при отражении электронов:

$$\begin{aligned} \frac{\partial R_k}{\partial \tau} + \left(\frac{1}{\mu_0} + \frac{1}{\mu} \right) R_k &= \lambda x_{el}^- \delta_{k0} + \lambda x_{el}^+ \otimes R_k + \lambda R_k \otimes x_{el}^+ + \\ &+ \lambda R_0 \otimes x_{el}^- \otimes R_k + \lambda R_k \otimes x_{el}^- \otimes R_0 + \lambda \sum_{j=1}^{k-1} R_j \otimes x_{el}^- \otimes R_{k-j} + \\ &+ (1 - \delta_{k0}) (1 - \lambda) \left(\frac{1}{\mu_0} + \frac{1}{\mu} \right) R_{k-1} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Запишем уравнение для функций $T_k(\tau, \mu_0, \mu, \varphi)$ при прохождении электронов сквозь мишень (эксперимент «на прострел»)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \tau} T_k(\tau) + \frac{1}{\mu} T_k(\tau) &= \lambda L_k \left(\frac{\tau}{\mu_0} \right) x_{el}^+ + (1 - \delta_{k0}) \frac{1 - \lambda}{\mu} T_{k-1}(\tau) + \\ &+ \lambda T_k(\tau) \otimes x_{el}^+ + \lambda \sum_{j=0}^k L_j \left(\frac{\tau}{\mu_0} \right) x_{el}^- \otimes R_{j-k}(\tau) + \\ &+ \lambda \sum_{j=0}^{k-1} T_j(\tau) \otimes x_{el}^- \otimes R_{k-j}(\tau) + \lambda T_k(\tau) \otimes x_{el}^- \otimes R_0(\tau), \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$L_k \left(\frac{\tau}{\mu_0} \right) = \exp \left\{ -\frac{\tau}{\mu_0} \right\} \left(\frac{1 - \lambda}{\mu_0} \tau \right)^k \frac{1}{k!}. \quad (2.12)$$

Уравнение для плотности потока Оже-электронов $A_k(\mu_0, \mu, \varphi)$ имеет вид аналогичный уравнению (2.6), с той лишь разницей, что функция источников Оже-электронов $\Phi(\mu_0, \mu, \varphi)$ сферически симметрична:

$$\Phi(\mu_0, \mu, \varphi) = \frac{\sigma_{\gamma A}}{4\pi}, \quad (2.13)$$

$$\lambda_{\gamma A} = \frac{\sigma_{\gamma A}}{\sigma_{el} + \sigma_{in}},$$

где $\sigma_{\gamma A}$ – полное сечение Оже-процесса при рентгеновском облучении,

$$\begin{aligned} & \frac{\partial A_k}{\partial \tau} + \frac{1}{\mu} A_k - (1 - \delta_{k0}) \frac{1-\lambda}{\mu} A_{k-1} = \delta_{k0} \lambda_{\gamma A} + \\ & + \lambda_{\gamma A} \int_0^{2\pi} \int_0^1 R_k(\mu', \mu, \varphi') \frac{d\mu'}{\mu'} d\varphi' + \lambda A_k \otimes x_{el}^+ + \lambda \sum_{j=0}^k A_j \otimes x_{el}^- \otimes R_{k-j} \end{aligned} \quad (2.14)$$

При проведении численных расчетов использовались сечения упругого рассеяния представленные в работах [54]. Интегральное сечение неупругого рассеяния определялось в соответствии с формулой TPP-2M [55, 56]. Решения уравнений (2.6), (2.10), (2.11), (2.14) выполнялись на основе численных матричных методов, подробно описанных в работах [57, 58].

2.3 Расчёт спектров слоисто неоднородных структур

Расчётный спектр $S_{fit}(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ находится с учётом аппаратной функции энергоанализатора и доплеровским уширением $D(\Delta)$, которая зависит от параметров эксперимента и достаточно хорошо описывается функцией Гаусса:

$$S_{fit}(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi) = \int_0^{\Delta_{max}} S(\Delta - \varepsilon, \mu_0, \mu, \varphi) D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.15)$$

$$D(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{\varepsilon^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (2.16)$$

Для расчёта спектров РФЭС дополнительно необходимо учитывать эффекты, приводящие к асимметричному виду фотоэлектронной линии:

$$S_{fit}(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi) = \int_0^{\Delta_{max}} S(\Delta - \varepsilon, \mu_0, \mu, \varphi) Y(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.17)$$

$$Y(\varepsilon) = \frac{\Gamma(1-\alpha)}{(\varepsilon^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2}} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha) \arctan\left(\frac{\varepsilon}{\gamma}\right)\right), \quad (2.18)$$

где $\Gamma(z) = \int_0^\infty e^{-t} t^{z-1} dt$ – гамма-функция, α – коэффициент, отвечающий за асимметрию, γ – параметр, отвечающий за полную ширину на полувысоте данной функции. Вывод данной функции приведён в работе [39].

Важным критерием успешности расчёта является условие максимального совпадения расчёта и эксперимента для всех доступных типов спектров: РФЭС и ЭОС, ХПЭ, в идеале для всех видов спектров $S = Q, A, R, T$.

2.3.1 Прямой расчёт спектров ХПЭ на отражение

Алгоритм прямого вычисления спектров ХПЭ в двухслойной модели мишени (см. рис. 1.8, а) строится на основе следующей схемы:

- вычисление функций отражения $R_S(\tau_S, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ для слоя толщиной τ_S на основе уравнений (2.10) и (2.4) с неупругим дифференциальным сечением $x_{inS}(\Delta)$;
- вычисление функций пропускания $T_S(\tau_S, \Delta, \mu_0, \mu', \varphi')$, $T_S(\tau_S, \Delta, \mu'', \mu, \varphi - \varphi')$ для слоя толщиной τ_S на основе системы уравнений (2.10), (2.11) и подстановки полученных решений в (2.4) с неупругим дифференциальным сечением $x_{inS}(\Delta)$;
- вычисление функций отражения $R_B(\Delta, \mu', \mu'', \varphi'' - \varphi')$ для полубесконечного слоя на основе уравнений (2.10) и (2.4) с неупругим дифференциальным сечением $x_{inB}(\Delta)$;
- дальнейшие вычисления выполняются на основе формулы, вид которой следует из рис. 1.8, а:

$$R_{BS} \simeq R_S + T_S \times R_B \times T_S \quad (2.19)$$

где

$$T_S \times R_B = \int_0^\Delta \int_0^{2\pi} \int_0^1 T_S(\tau_S, \Delta - \varepsilon, \mu_0, \mu', \varphi') \cdot R_B(\tau_S, \varepsilon, \mu', \mu'', \varphi'' - \varphi') \frac{d\mu'}{\mu'} d\varphi' d\varepsilon \quad (2.20)$$

- рассчитанный спектр $R_{BS}(\tau_S, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ подставляем в формулу (2.10) и получаем $R_{fit}(\tau_S, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$.

Прямое вычисление спектров ХПЭ в трехслойной модели мишени (см. рис. 1.8, б) строится на основе схемы, очень похожей на представленную выше, но более громоздкой за счет того, что функции отражения и пропускания приходится вычислять и для промежуточного слоя. Вычисление энергетического ХПЭ спектра ведется на основе формулы следующей из рис. 1.8, б:

$$R_{BGS} \simeq R_S + T_S \times R_G \times T_S + T_S \times T_G \times R_B \times T_G \times T_S \quad (2.21)$$

2.3.2 Прямой расчёт спектров РФЭС спектров

Алгоритм прямого вычисления спектров РФЭС в двухслойной модели мишени (см. рис. 3.4, а) строится на основе следующей схемы:

- вычисление функций фотоэлектронной эмиссии $Q_S(\tau_S, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ и $Q_S(\tau_S, \Delta, \mu_0, \mu', \varphi')$ для слоя толщиной τ_S на основе уравнений (2.6), (2.10) и (2.4) с неупругим дифференциальным сечением $x_{inS}(\Delta)$;

- вычисление функции пропускания $T_S(\tau_S, \Delta, \mu'', \mu, \varphi - \varphi'')$ для слоя толщиной τ_S на основе системы уравнений (2.10), (2.11) и подстановки полученных решений в (2.4) с неупругим дифференциальным сечением $x_{inS}(\Delta)$;
- вычисление функции отражения $R_B(\Delta, \mu', \mu'', \varphi'' - \varphi')$ для полубесконечного слоя на основе уравнений (2.10) и (2.4) с неупругим дифференциальным сечением $x_{inB}(\Delta)$;
- вычисление функции фотоэлектронной эмиссии $Q_B(\Delta, \mu', \mu'', \varphi'' - \varphi')$ для полубесконечного слоя на основе уравнений (2.6), (2.10) и (2.4) с неупругим дифференциальным сечением $x_{inB}(\Delta)$;
- дальнейшие вычисления выполняются на основе формулы, вид которой следует из рис. 3.4, а:

$$Q_{BS} \simeq Q_S + Q_B \times T_S + Q_S \times R_B \times T_S \quad (2.22)$$

- рассчитанный спектр $Q_{BS}(\tau_S, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ сначала подставляем в уравнение (2.17), а затем вычисленный спектр - в уравнение (2.15) и получаем $Q_{fit}(\tau_S, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$.

Если необходимо рассчитать Оже-спектр при рентгеновском зондировании мишени, то алгоритм вычисления аналогичен алгоритму для расчёта спектра РФЭС. Разница заключается лишь в замене дифференциального сечения рождения электронов. Вид такого сечения для фотоэлектронов представлен уравнением (2.8) и на рис. 2.3, а сечение рождения Оже-электронов симметрично и представлено уравнением (2.13).

Расчёт спектра РФЭС в трёхслойной модели мишени (рис. 3.4, б) следует проводить в соответствии с формулой

$$Q_{BGS} \simeq Q_S + Q_G \times T_S + Q_B \times T_G \times T_S + (Q_S \times T_G + Q_G) \times R_B \times T_G \times T_S \quad (2.23)$$

В двухслойной модели с использованием решения системы уравнений (2.14), (2.10) и (2.4) в соответствии с уравнением

$$A_{BS} \simeq A_S + A_B \times T_S + A_S \times R_B \times T_S \quad (2.24)$$

и предварительным расчётом функций $A_S(\tau_S, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$, $T_S(\tau_S, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ для слоя толщиной τ_S на основе (2.4) с использованием сечения $x_{inS}(\Delta)$, расчетом функций $A_B(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ и $R_B(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ для полубесконечного слоя, находим Оже-спектр Mg KLL.

Пример расчёта модельных спектров РФЭС

Спектры РФЭС, представленные на рис. 2.4, определяются не только величиной $Q_0(\tau, \mu_0, \mu, \varphi)$, но и значениями $Q_k(\tau, \mu_0, \mu, \varphi)$ для $k > 0$, где NS – численное решение на основе уравнений (2.6), (2.10) и (2.4), SLA – приближение прямолинейного движения, игнорирующее процессы многократного упругого рассеяния, SAA – малоугловое приближение.

Рассмотрим случай, когда визирование идет по нормали к поверхности, а зондирование под углами $54,7^\circ$ («магический угол», «magic angle» [36, 20]) и 25° к нормали. В геометрии «magic angle» (рис. 2.4, б, г) SLA и SAA приводят к удовлетворительным результатам. В геометрии 25° к нормали (рис. 2.4, а, в) можно видеть значительные погрешности при использовании SLA. Это обстоятельство необходимо учитывать при выполнении экспериментов в режиме рентгеновского фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (РФЭС УР, AR PES). При уменьшении толщины слоя (рис. 2.4, а, б) спектры, получаемые на основе SLA и SAA, приближаясь друг к другу, заметно отличаются от точного решения. Это особенно выделяется в определенных геометриях (рис. 2.4, а). Данные обстоятельства указывают на необходимость очень осторожного отношения к использованию SLA приближения, даже в случаях $\tau < 1$.

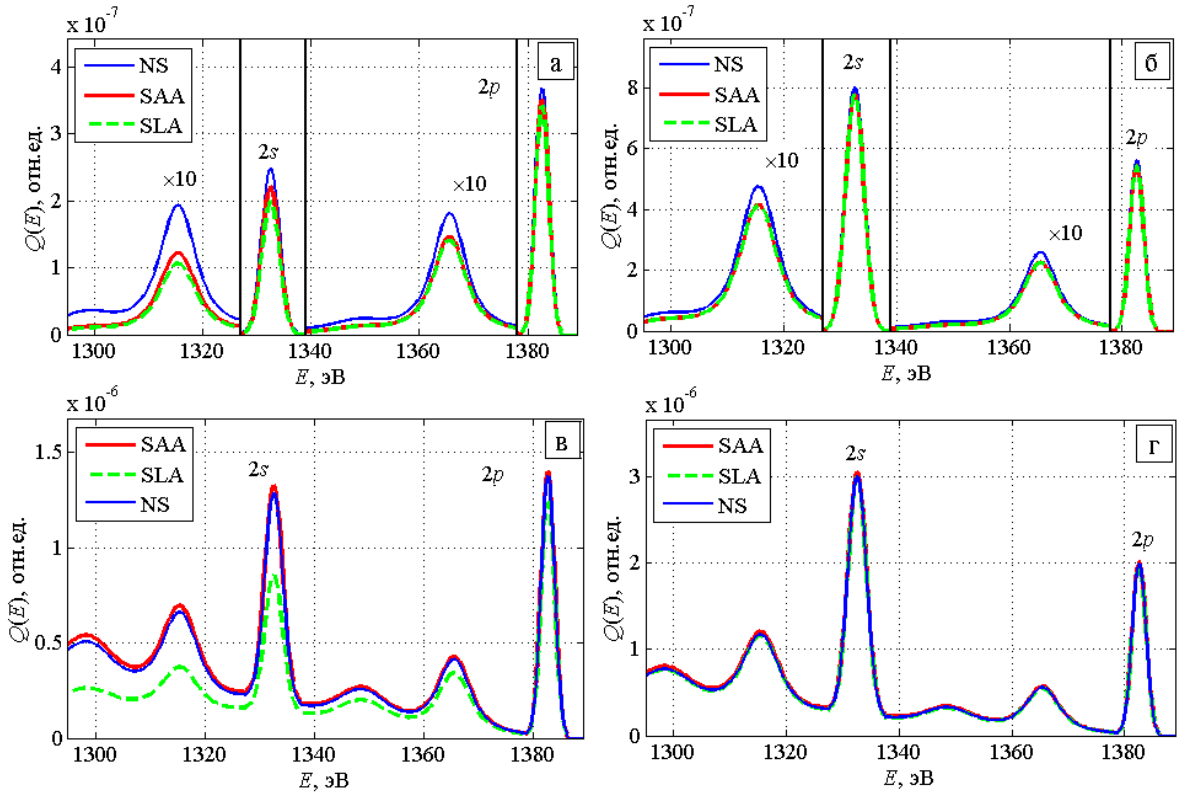


Рисунок 2.4 — Спектры РФЭС Si в однослойной модели для различных толщин и геометрий:

- а) $z = 1$ нм, $\theta_0 = 25^\circ$, $\theta = 0^\circ$; б) $z = 1$ нм, $\theta_0 = 54,7^\circ$, $\theta = 0^\circ$; в) $z \rightarrow \infty$, $\theta_0 = 25^\circ$, $\theta = 0^\circ$;
г) $z \rightarrow \infty$, $\theta_0 = 54,7^\circ$, $\theta = 0^\circ$.

Представленные на рис. 2.5 энергетические спектры РФЭС Nb демонстрируют необходимость описания удаленных от пиков, областей спектра которые сформированы фотоэлектронами, испытавшими многократные неупругие столкновения, в рамках численного расчёта [50, 30].

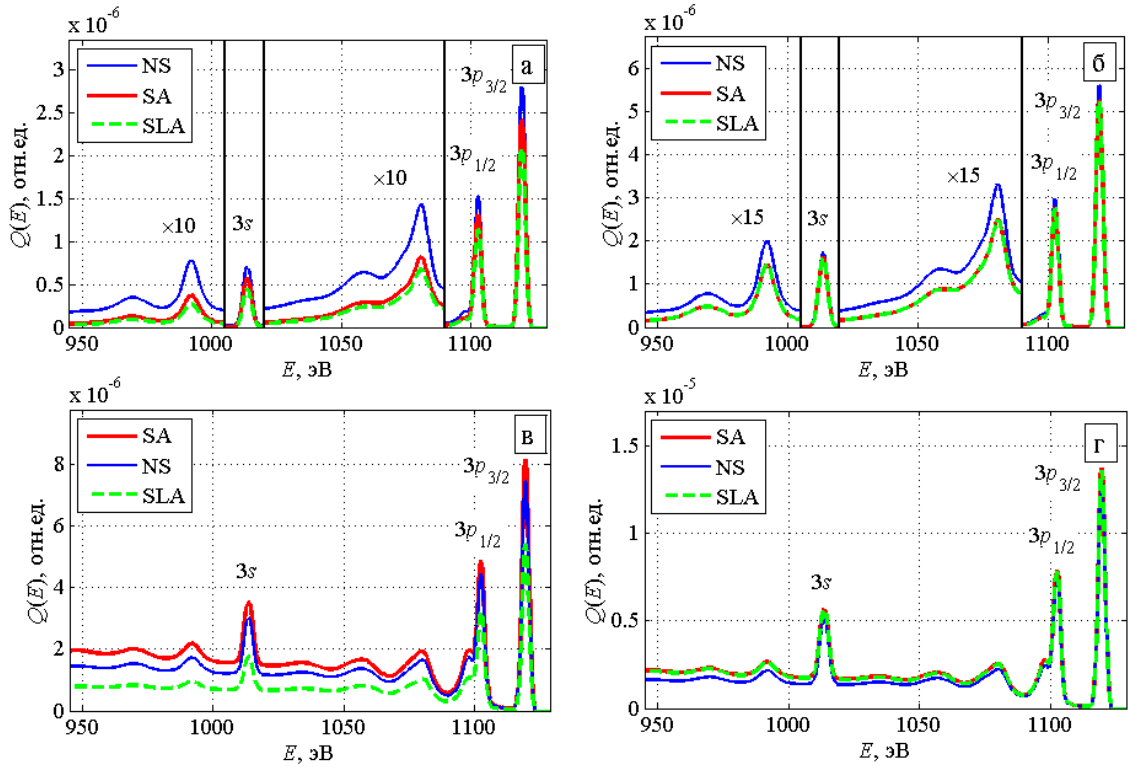


Рисунок 2.5 — Спектры РФЭС Nb в однослойной модели для различных толщин и геометрий:

- а) $z = 1$ нм, $\theta_0 = 25^\circ$, $\theta = 0^\circ$; б) $z = 1$ нм, $\theta_0 = 54,7^\circ$, $\theta = 0^\circ$; в) $z \rightarrow \infty$, $\theta_0 = 25^\circ$, $\theta = 0^\circ$;
 г) $z \rightarrow \infty$, $\theta_0 = 54,7^\circ$, $\theta = 0^\circ$.

2.4 Основные результаты и выводы главы 2

Последовательный расчёт энергетических спектров ХПЭ, РФЭС, ЭОС, сформированных электронами, испытавшими многократные упругие и неупругие рассеяния в исследуемой мишени, удобно вести в рамках классической теории переноса. Полученные уравнения допускают представление решений в виде рядов по кратностям неупругого рассеяния. При этом коэффициенты в разложении в ряд могут быть точно определены на основе метода дискретных ординат. Применение метода парциальных интенсивностей позволяет описывать энергетические спектры ХПЭ, РФЭС, ЭОС на основе единого подхода к описанию переноса электронов в веществе, используя одинаковые дифференциальные сечения неупругого рассеяния в соответствующих геометрических областях образцов.

Последовательное описание спектров, как показано в [59, 30], приводит к необходимости совместного решения системы уравнений для функций отражения R , пропускания T и функции плотности тока фотоэмиссии Q . Использованы численные методы решения уравнений для определения функций $S_k(\tau, \mu_0, \mu, \varphi)$, позволившие найти решение граничной задачи для уравнения переноса с любой наперед заданной точностью, величина которой лимитируется погрешностями дифференциального сечения упругого рассеяния [60] и погрешностью альбеда для однократного рассеяния λ [55, 56], которые зависят только от материала образца.

Для устранения неоднозначности в распределении элемента по глубине мишени на основе представленных методик необходимо в энергетическом спектре измерить, наряду с пиком, образованным электронами, испытавшими только упругие рассеяния, широкую область потерь энергии (до $50 \div 150$ эВ), которая создаётся электронами, испытавшими в исследуемом образце многократные упругие и неупругие рассеяния. Этот пик несёт информацию с глубин мишени порядка средней длины неупругого пробега l_{in} . Прилегающая к пику область спектра сформирована электронами, испытавшими в приповерхностной области мишени многократные неупругие рассеяния. Адекватная расшифровка энергетических спектров несёт информацию с глубин мишени порядка $k \cdot l_{in}$, где k – кратность неупругого рассеяния. Таким образом, анализ более широкой области потерь энергии расширяет диапазон глубин мишени, с которых возможно получение количественной информации о послойном составе исследуемого образца. Для теоретического исследования широкой области потерь энергии необходимо иметь последовательную модель формирования угловых и энергетических распределений фотоэлектронов, а также обладать данными как по дифференциальным сечениям упругого рассеяния $x_{el}(\psi)$, так и по дифференциальным сечениям неупругого рассеяния $x_{inK}(\Delta)$, где K – индекс соответствующего слоя мишени.

Глава 3. Определение дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов в твёрдых телах

Количественная электронная спектроскопия в подавляющем числе случаев невозможна без наличия достоверной информации о дифференциальных по энергии сечениях неупругого рассеяния в приповерхностных слоях и в удалённом от поверхности однородном массиве твердых тел. Впервые на несостоятельность методов расшифровки спектров РФЭС, основанных на анализе площадей под пиками фотоэлектронных линий, указал С. Тугаард, продемонстрировав возникновение одинаковых сигналов при различном пространственном распределении элемента в массиве образца [61, 21]. Для устранения неоднозначности в распределении элемента по глубине мишени необходимо в энергетическом спектре измерить, наряду с пиком, широкую область потерь энергии (до $50 \div 100$ эВ), которая создаётся электронами, испытавшими в исследуемом образце многократные упругие и неупругие рассеяния. Пик, сформированный электронами, не испытавшими неупругих рассеяний, несет информацию с глубин мишени порядка средней длины неупругого пробега l_{in} . Прилегающая к пику область спектра сформирована электронами, испытавшими в приповерхностной области мишени многократные неупругие рассеяния. Адекватная расшифровка данного РФЭС сигнала несет информацию с глубин мишени порядка $k \cdot l_{in}$, где k – кратность неупругого рассеяния. Таким образом, анализ более широкой области потерь энергии в РФЭС расширяет диапазон глубин мишени, с которых возможно получение количественной информации о послойном составе исследуемого образца. Для теоретического исследования широкой области потерь энергии необходимо иметь последовательную модель формирования угловых и энергетических распределений фотоэлектронов (в нашем случае см. уравнения (2.6) и (2.10)), а также обладать данными как по дифференциальным сечениям упругого рассеяния $x_{el}(\psi)$, так и по дифференциальным сечениям неупругого рассеяния $x_{inS}(\Delta)$ и $x_{inB}(\Delta)$.

Используемые сегодня методики восстановления дифференциальных сечений неупругого рассеяния $x_{in}(\Delta)$, основанные на прямом аналитическом решении обратной, некорректной с математической точки зрения задачи, приводят к неудовлетворительным результатам. Как показано в п. 1.5, сама постановка задачи справедлива лишь при соблюдении следующих условий: отсутствии теплового движения атомов мишени, монохроматичности зондирующего пучка электронов и δ -образности аппаратной функции. Одновременное выполнение перечисленных условий в настоящее время экспериментально не реализуемо.

В работе для учета влияния процессов многократного упругого и неупругого рассеяния на сигналы электронной спектроскопии методом инвариантного погружения решена граничная задача для уравнения переноса. На основе метода Чандрасекара [62] получены уравнения для функций отражения $R(z, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ – (2.10) и пропускания $T(z, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ – (2.11). Использование метода [62] для задачи с внутренними источниками (см. [49]) позволило получить уравнения для плотности потока фотоэлектронов (2.6) и Оже-электронов при рентгеновском зондировании (2.14).

Центральной проблемой количественной электронной спектроскопии является отсутствие надежных данных по дифференциальным по энергии сечениям неупругого рассеяния. Усложняет

проблему необходимость рассмотрения поверхности мишени как слоисто неоднородного объекта с различными законами потерь энергии [63] в приповерхностных слоях $\omega_{inS}(\Delta)$ и в удалённом от поверхности однородном массиве мишени $\omega_{inB}(\Delta)$, где $\Delta = E_0 - E$ – потеря энергии электрона с начальной энергией E_0 . (Аналогом в англоязычной литературе такие сечения называют DIIMFP (Differential Inverse Inelastic Mean Free Path) для удалённого от поверхности однородного массива мишени, а также DSEP (Differential Surface Excitation Probability) для приповерхностных слоёв.) Детальность описания спектров и дифференциальных сечений неупругого рассеяния однозначно связана с энергетическим разрешением экспериментальных спектров. Примером тому являются спектроскопические измерения Nb и Al, выполненные на PHI 660 [64]. Энергетическое разрешение при $E_0 = 3$ кэВ равно 9 эВ, что не позволяет наблюдать в спектре пики, соответствующие поверхностным плазмонам. Описание спектров отражённых электронов успешно выполняется в рамках однородной мишени, без выделения приповерхностных слоёв. Будем рассматривать нормированное на единицу сечение однократного неупругого рассеяния электронов $x_{in}(\Delta) = \omega_{in}(\Delta)/\sigma_{in}$, которое определяет вероятность потери энергии Δ после акта однократного неупругого рассеяния, а σ_{in} – интегральное сечение неупругого рассеяния электрона.

$$\int_0^{E_0} \omega_{in}(\Delta) d\Delta = \sigma_{in}, \quad \int_0^{E_0} x_{in}(\Delta) d\Delta = 1 \quad (3.1)$$

Процесс восстановления сечений $x_{inB}(\Delta)$ и $x_{inS}(\Delta)$ из экспериментально измеренных энергетических спектров электронов представляет обратную задачу и относится к классу некорректных задач математической физики [22]. Для восстановления дифференциального сечения неупругого рассеяния электронов из спектра многократного рассеяния С. Тугардом [40, 65] создана процедура, которая строится на вычитания пика упруго отраженных электронов из спектра характеристических потерь энергии электронов (ХПЭ) с последующей нормировкой на площадь под упругим пиком. В модели С. Тугарда [40, 65] пренебрегается различием сечений в приповерхностных слоях и однородном массиве мишени даже для спектров, снятых с высоким энергетическим разрешением. Выполнение данной процедуры приводит к появлению отрицательных, не имеющих физического смысла областей в сечении $x_{in}(\Delta)$. В восстановленных, с использованием методики Тугарда, сечениях возникает много особенностей, не находящихся однозначной физической трактовки. В работе В. Вернера [42] в развитие идей [40] создается методика, использующая два ХПЭ спектра, измеренных в различных геометриях, и позволяющая восстанавливать $x_{inB}(\Delta)$, и $x_{inS}(\Delta)$. В работах [43, 66] развита методика, позволяющая обрабатывать системы, включающие произвольное число ХПЭ спектров. В работе [43] показана очень низкая обусловленность задачи восстановления сечений из двух спектров, что не дает возможности получать однозначные данные о сечениях $x_{inB}(\Delta)$ и $x_{inS}(\Delta)$. Низкая обусловленность задачи восстановления сечений заставляет возвращаться к схеме С. Тугарда [40, 65], вычисляя «среднее по мишени» сечение $x_{in}(\Delta)$.

Наиболее надежным методом решения обратных задач, подобных той, что представлена выше, является процедура подбора (фитинг – fitting) [66, 67]. Метод подбора не требует выполнения никаких подготовительных процедур: вычитания пиков, сформированных теми электронами, что не испытали неупругих рассеяний, проведения нормировок и т.д. Известны основные меха-

низмы потерь энергии электронов в твердом теле, что создает хорошие предпосылки для записи первого приближения в $x_{inB}(\Delta)$ и $x_{inS}(\Delta)$ для процедуры фитинга. Огромным преимуществом метода подбора является возможность использования сигнала многократного неупругого рассеяния, возникающего в любой из разновидностей электронной спектроскопии: ХПЭ, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и Оже-спектроскопии (ЭОС). В данной работе под ЭОС будем иметь в виду электронные Оже-спектры, полученные при зондировании мишени рентгеновским излучением. В настоящей работе для восстановления сечений $x_{inB}(\Delta)$ и $x_{inS}(\Delta)$ будут использованы спектры РФЭС $Q(z, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$, спектры ХПЭ, измеренные в геометрии эксперимента «на отражение» $R(z, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$. Созданная методика обобщается на восстановление сечений $x_{inB}(\Delta)$ и $x_{inS}(\Delta)$ из спектров Оже-эмиссии (при рентгеновском зондировании) $A(z, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ и спектров ХПЭ, измеренных в геометрии эксперимента «на прострел» $T(z, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$. Здесь $\mu_0 = \cos \theta_0$ – косинус полярного угла, определяющего направление зондирующего потока электронов или рентгеновского излучения, величина $\mu = \cos \theta$ определяет направление визирования, φ – разность азимутальных углов зондирования и визирования, z – толщина слоя анализируемого объекта.

Метод подбора мы будем строить на основе численного решения упругой задачи [49, 57, 68, 69] – определения коэффициентов $S_k(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$.

3.1 Тип представляемого сечения неупругого рассеяния

Основными механизмами потерь энергии электронов в твёрдом теле являются локальные потери энергии на ионизацию и межзонные переходы, а также нелокальные потери энергии на возбуждение ленгмюровских колебаний [70, 71]. Из этого следует, что дифференциальные сечения неупругого рассеяния $x_{in}(\Delta)$ допускают представление в виде:

$$x_{in}(\Delta) = \sum_{i=1}^{N_{pl}} \lambda_{pl\ i} x_{pl\ i}(\Delta) + \sum_{j=1}^{N_{ion}} \lambda_{ion\ j} x_{ion\ j}(\Delta), \quad (3.2)$$

Описание нелокальных потерь энергии с помощью диэлектрической проницаемости ведётся с середины XX века [72, 73]. Существующий формализм в описании потерь энергии электронов при неупругом рассеянии приведён в работе [74]:

$$\omega_{pl}(E_0; \Delta) \sim \frac{1}{E_0} \int_{K^-}^{K^+} \text{Im} \left\{ -\frac{1}{\epsilon(k, \Delta)} \right\} \frac{dk}{k},$$

где k – передаваемый от электрона импульс, $\epsilon(k, \Delta)$ – диэлектрическая проницаемость среды. Но в большинстве практических случаев, согласно Тугаарду [33], используют «универсальное дифференциальное сечение неупругого рассеяния» («universal differential inelastic mean free path»):

$$\omega_{in}(\Delta) \sim \frac{\Delta}{(C + \Delta^2)^2}.$$

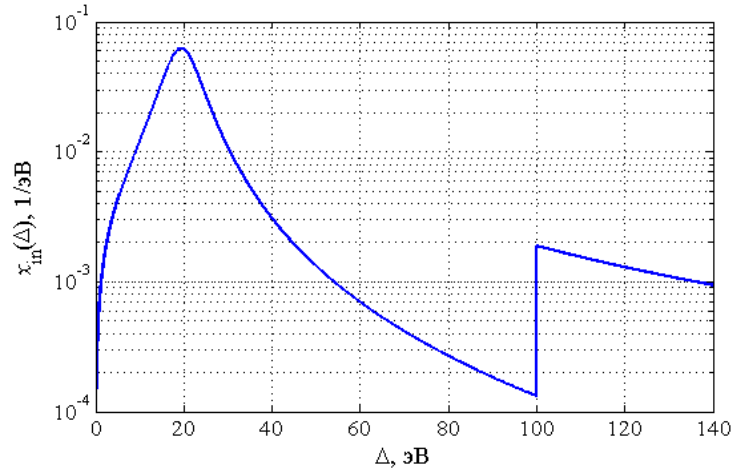


Рисунок 3.1 — Пример дифференциального сечения неупругого рассеяния по формулам (3.2), (3.3), (3.5) с параметрами: $\epsilon_{pl} = 20$ эВ, $b = 10$, $\alpha = 2,0$, $\beta = 1,0$, $J_{ion} = 100$ эВ, $\lambda_{ion} = 0,20$, $a = 0$.

Вид функции потерь энергии электроном на возбуждение плазменных колебаний в рамках элементарной теории дисперсии будем представлять в виде [71, 66]:

$$x_{pl\,i}(\Delta) = A_{pl\,i} \frac{\Delta^\beta}{(\epsilon_{pl\,i}^2 - \Delta^2)^2 + \Delta^\alpha b_i^{4-\alpha}}, \quad (3.3)$$

где ϵ_{pl} – параметр, отвечающий за положение плазмонного пика, b – параметр затухания плазмона, определяющий “полуширину” плазмонного пика, α и β – параметры, отвечающие за асимметрию плазмонного пика.

Также существует возможность представить $x_{pl}(\Delta)$ в модифицированном варианте формулы (3.3):

$$x_{pl\,i}(\Delta) = A_{pl\,i} \int_{K^-}^{K^+} \frac{\Delta^\beta}{\left(\left(\epsilon_{pl\,i} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right)^2 - \Delta^2 \right)^2 + \Delta^\alpha b_i^{4-\alpha}} \frac{dk}{k}, \quad (3.4)$$

$$K^\pm = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \left(\sqrt{E_0} \pm \sqrt{E_0 - \Delta} \right),$$

которая позволяет более тонко подбирать форму дифференциального сечения неупругого рассеяния.

Сечение ионизации описывается формулой Дж.Дж. Томсона с учётом экранирования [11]:

$$x_{ion\,j}(\Delta) = \frac{A_{ion\,j}}{\Delta^{2+a_j}} \eta(\Delta - J_{ion\,j}) \quad (3.5)$$

где $J_{ion\,j}$ – пороги ионизации, a_j – параметр экранирования, $\eta(\Delta - J_{ion\,j})$ – ступенчатая функция Хевисайда, коэффициенты $A_{pl\,i}$ и $A_{ion\,j}$ находятся из условий нормировки:

$$\int_0^{E_0} x_{pl\,i}(\Delta) d\Delta = 1; \quad \int_0^{E_0} x_{ion\,j}(\Delta) d\Delta = 1$$

Коэффициенты λ_{pl} и λ_{ion} показывают вклад соответствующих процессов. Для соблюдения условия нормировки сечения неупругого рассеяния (3.1) необходимо, чтобы выполнялось следующее условие:

$$\sum_{i=1}^{N_{pl}} \lambda_{pl\ i} + \sum_{j=1}^{N_{ion}} \lambda_{ion\ j} = 1$$

В вышеприведённых формулах величины $\lambda_{pl\ i}$, α , β , b_i , $\lambda_{ion\ j}$, a_j являются подгоночными параметрами, восстанавливаемыми в процессе процедуры подбора.

Типичный вид сечения $x_{in}(\Delta)$ с $N_{pl} = 1$ и с $N_{ion} = 1$ представлен на рис. 3.1.

3.2 Восстановление сечений на основе многократного решения прямой задачи. Метод подбора

3.2.1 Применение методики восстановления сечений к ХПЭ спектрам

Несостоятельность попыток решения обратной задачи методами, изложенными выше в п. 1.5, заставляет нас перейти к наиболее надёжному методу решения некорректных задач математической физики – методу подбора [22]. Предпосылкой для этого является знание методов описания основных процессов неупругого рассеяния электронов в твердом теле [70, 11].

Существуют проблемы, связанные с вычитанием пика, образованного упруго отражёнными электронами, с вычитанием фона, сформированного электронами многократно испытавшими неупругие рассеяния в веществе. Эти проблемы исчезают, когда начинаем решать прямую задачу. Она заключается в вычислении спектров $S_{fit}(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ с неупругим сечением $x_{in}(\Delta)$, в которое вводится ряд подгоночных параметров, определяемых в результате процедуры подбора (или фитинга). Также снимается и допущение, описанное в настоящей работе формулой (1.12). Итогом процедуры подбора является минимизация функционала:

$$\zeta = \int_0^{\Delta_{max}} |S_{exp}(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi) - S_{fit}(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)| d\Delta, \quad (3.6)$$

где $S_{exp}(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ – экспериментальный спектр, расчётный спектр $S_{fit}(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$.

Вычисления выполняются с целью минимизации функционала (3.6) за счет подбора подгоночных параметров в формуле (3.2) и толщины слоя τ_S .

Величина R_{BS} определяется в соответствии с формулами (2.19) и (2.15). Другими словами, в представленной методике мы последовательно учитываем факторы связанные как с погрешностями анализирующей отраженный поток электронов экспериментальной аппаратуры, так и с энергетическим спектром зондирующего пучка электронов $D(\Delta)$.

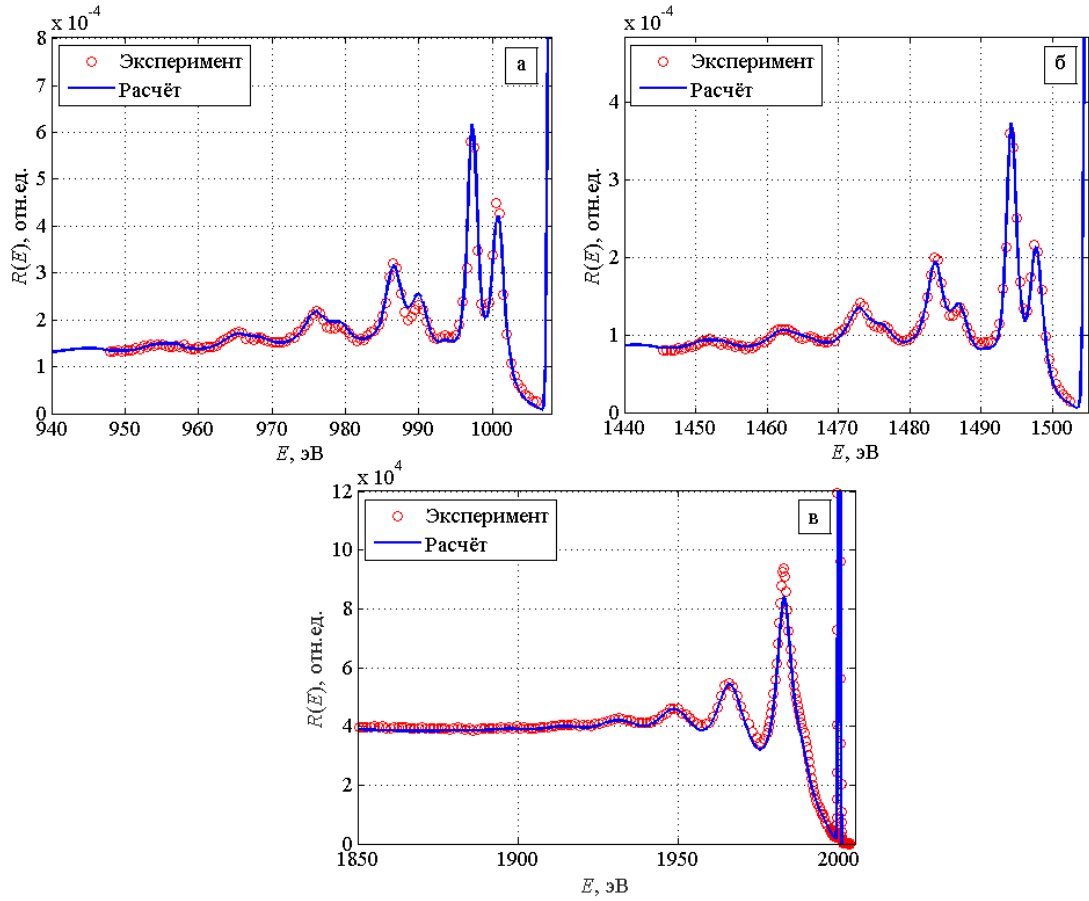


Рисунок 3.2 — Спектры ХПЭ а) Mg (эксперимент – [75], $E_0 = 1008$ эВ), б) Mg (эксперимент – [75], $E_0 = 1505$ эВ), в) Si (эксперимент – [33], $E_0 = 2000$ эВ) рассчитанные с использованием двухслойной модели (рис. 1.8, а) и соответствующими сечениями $x_{inB}(\Delta)$, $x_{inS}(\Delta)$, восстановленными в процессе процедуры подбора и представленными на рис. 3.3.

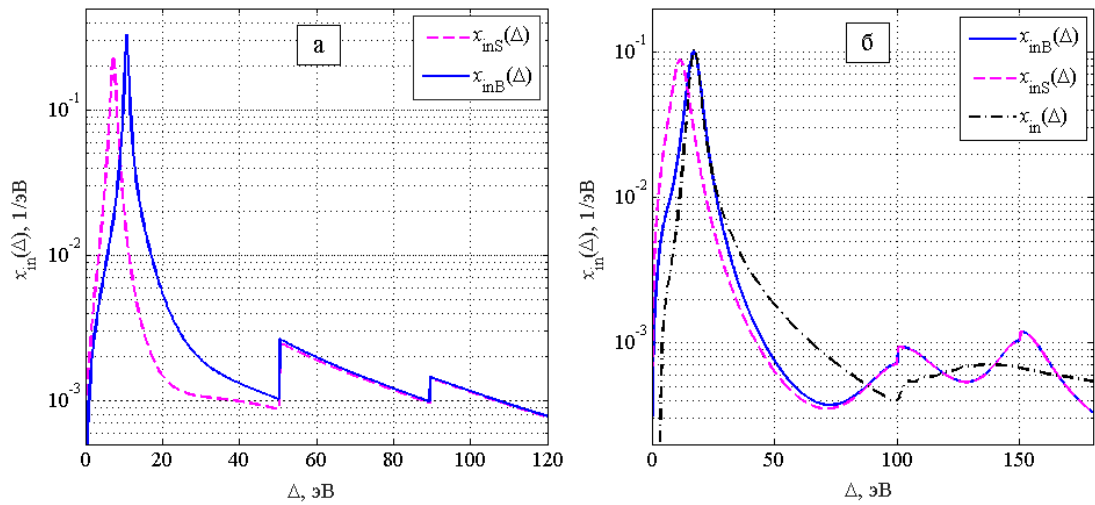


Рисунок 3.3 — Дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов в Mg (а) и Si (б), восстановленные в процессе фитинга из ХПЭ спектров на основе модели, представленной на рис. 1.8, а. Штрих-пунктирная линия – сечение $x_{in}(\Delta)$ для Si [76].

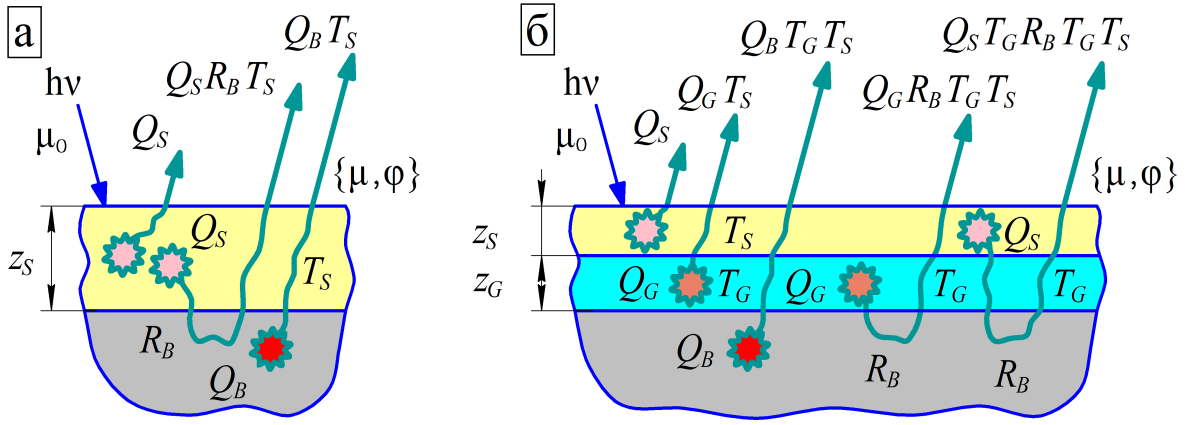


Рисунок 3.4 — Модели формирования спектров РФЭС, учитывающие различие в законах потерь энергии в приповерхностных слоях S и G и однородном массиве B: а) двухслойная, б) трёхслойная.

Результаты процедуры фитинга для магния Mg и кремния Si представлены на рис. 3.2, а вид восстановленных дифференциальных сечений на рис. 3.3.

Вычислим функции $Q_k(\tau, \mu_0, \mu, \varphi)$ на основе решения системы уравнений (2.6) и (2.10) для магния Mg и кремния Si как для слоев толщиной τ_S , так и для полубесконечных образцов. В соответствии с формулой (2.4) и воспользовавшись полученными в процессе фитинга дифференциальными сечениями неупругого рассеяния для магния Mg и кремния Si (рис. 3.3), определяем $Q_S(\tau_S, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ и $T_S(\tau_S, \Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$ для слоя толщиной τ_S и полубесконечного однородного слоя $Q_B(\Delta, \mu_0, \mu, \varphi)$. Вычисления РФЭС спектров выполним в двухслойной модели мишени в соответствии со схемой процесса, представленной на рис. 3.4, а.

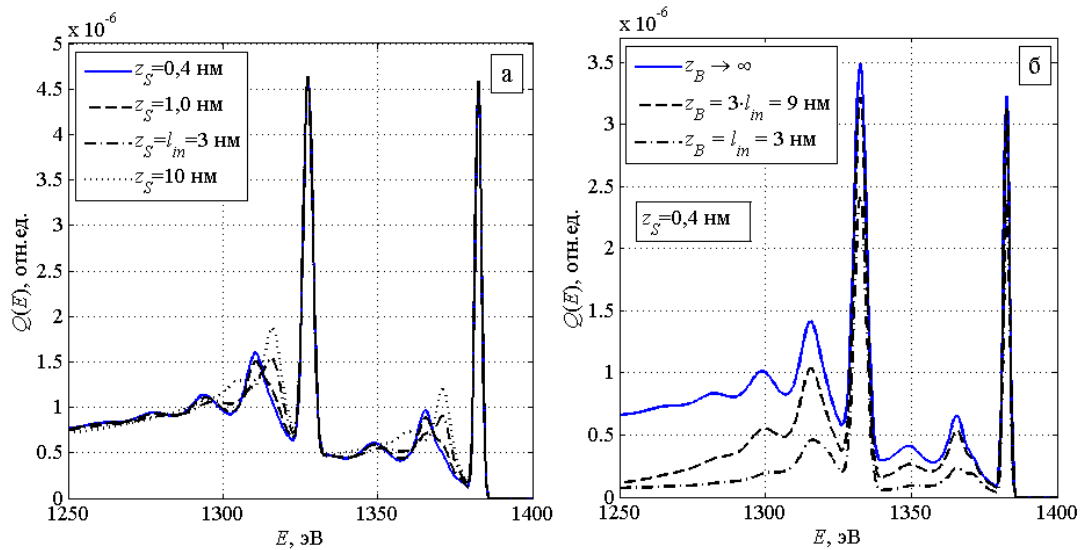


Рисунок 3.5 — Влияние толщин слоёв на спектр РФЭС Si: а) варьирование толщины приповерхностного слоя z_S при $z_B \rightarrow \infty$, б) варьирование толщины однородного массива мишени z_B при $z_S = 0,4$ нм.

На примере расчёта спектра РФЭС Si показано влияние величины подгоночного параметра $z_S(\tau_S)$ и учёт толщины слоя подложки z_B (которая в расчётах спектров ХПЭ отражённых электро-

нов и спектров РФЭС принимается полубесконечной, т.е. ограниченной только одной границей: либо bulk-surface, либо bulk-вакуум). Как видно из рис. 3.5, а, при увеличении толщины слоя z_S увеличиваются пики, отвечающий за однократные и двукратные потери энергии фотоэлектронами на возбуждение поверхностных плазмонов (с энергией $\epsilon_{plS} = 11,5$ эВ). А пики, отвечающие за однократные и двукратные потери энергии фотоэлектронами на возбуждение плазмонов в однородном массиве мишени (с энергией $\epsilon_{plB} = 17,0$ эВ), уменьшаются, т.к. этим электронам необходимо пройти всё больший приповерхностный слой. Но при этом сигнал в области потерь энергии $\Delta \gtrsim 50$ эВ от многократных упругих и неупругих рассеяний практически не зависит от толщины приповерхностного слоя. На рис. 3.5, б показано как меняется интенсивность фотоэлектронных линий Si 2s и Si 2p, а также фон, образованный многократными неупругими и упругими рассеяниями электронов, при изменении толщины однородного массива мишени z_B при фиксированной толщине приповерхностного слоя $z_S = 0,4$ нм.

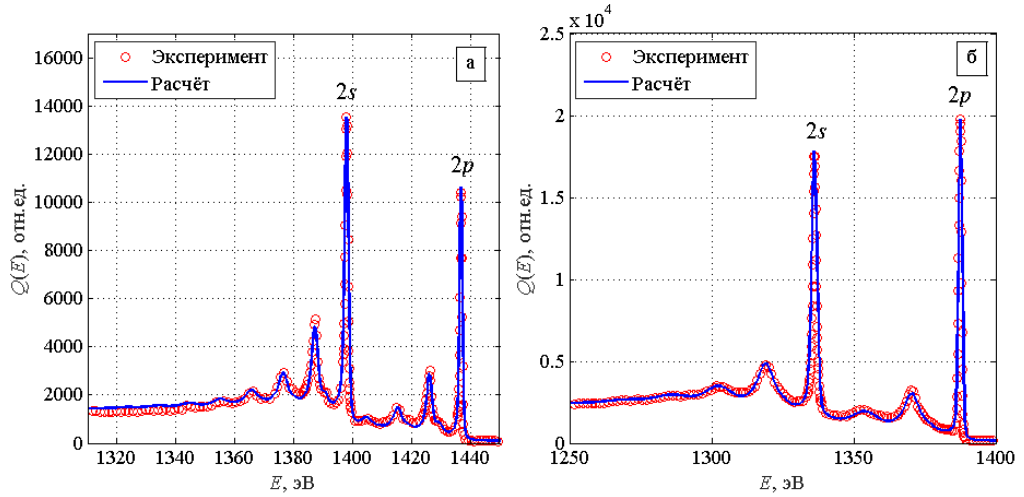


Рисунок 3.6 — РФЭС спектры Mg (а), Si (б), рассчитанные с использованием двухслойной модели 3.4, а и сечениями $x_{inB}(\Delta)$, $x_{inS}(\Delta)$, восстановленными в процессе процедуры подбора и представленными на рис. (3.3). Эксперимент — [77], рентгеновское зондирование монохроматическим излучением линии Al K_{α} .

Результаты расчета РФЭС спектров магния Mg и кремния Si представлены на рис. 3.6. Данные спектры — это суперпозиция трёх РФЭС линий: $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, каждая из которых вычислялась в соответствии с уравнениями (2.22) и (2.15). При вычислении РФЭС спектров магния Mg и кремния Si проводилась лишь коррекция значений τ_{inS} (или, что тоже самое, $z_S = \tau_S \cdot l_{in}$), согласно зависимости $z_S \sim \sqrt{E_0}$.

В двухслойной модели с использованием решения уравнения (2.14) в соответствии с уравнением (2.24) и согласно алгоритму расчёта спектра от двухслойной системы, используя сечения, представленные на рис. 3.3, находим Оже-спектр Mg KLL. Результаты представлены на рис. 3.7, на котором видно, что в данной области энергий присутствует дополнительный пик, который необходимо принять во внимание.

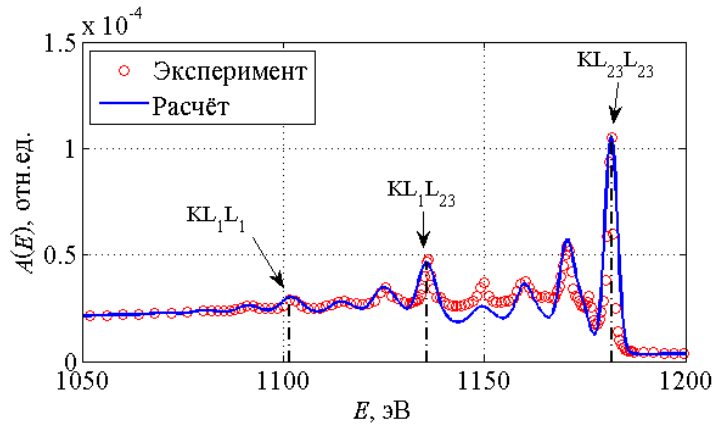


Рисунок 3.7 — Оже-спектр Mg, рассчитанный с использованием двухслойной модели (рис. 3.4, а) и сечениями $x_{inB}(\Delta)$, $x_{inS}(\Delta)$, восстановленными в процессе процедуры подбора и представленными на рис. 3.3, а. Эксперимент – [77], рентгеновское зондирование монохроматическим излучением линии Al K_{α} .

3.2.2 Применение методики восстановления сечений к РФЭС спектрам

Воспользуемся изложенной выше схемой прямого расчета РФЭС спектров (см. формулу (2.4)), с коэффициентами $Q_k(\tau, \mu_0, \mu, \varphi)$, полученными на основе решения системы уравнений (2.6) и (2.10) для проведения процедуры минимизации функционала, уравнение (3.6) за счет процедуры подбора параметров в формуле (3.2).

Результат процедуры подбора для РФЭС спектра берилия, полученный в двухслойной модели (рис. 3.4, а) представлен на рис. 3.8. Сечения неупругих потерь в берилии $x_{inB}(\Delta)$ и $x_{inS}(\Delta)$, полученные в результате процедуры подбора, представлены на рис. 3.9.

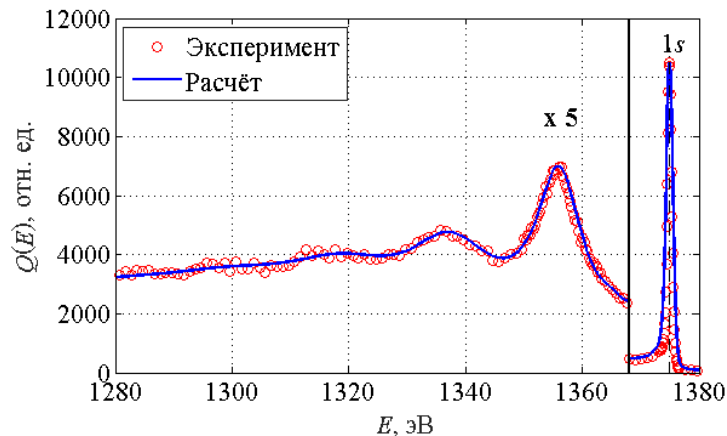


Рисунок 3.8 — РФЭС спектры Be, рассчитанные с использованием двухслойной модели (рис. 3.4, а) и сечениями $x_{inB}(\Delta)$, $x_{inS}(\Delta)$, восстановленными в процессе процедуры подбора и представленными на рис. 3.9. Эксперимент – [77], рентгеновское зондирование монохроматическим излучением линии Al K_{α} .

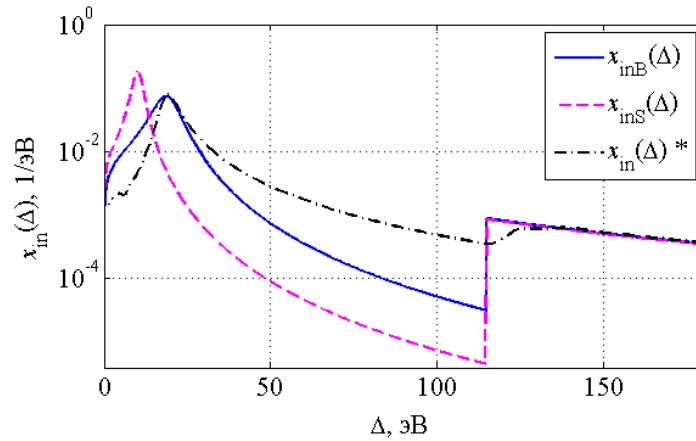


Рисунок 3.9 — Дифференциальные сечения неупругого рассеяния $x_{inB}(\Delta)$ и $x_{inS}(\Delta)$ в Ве, восстановленные в процессе фитинга из спектров РФЭС на основе модели представленной на рис. 3.4, а.

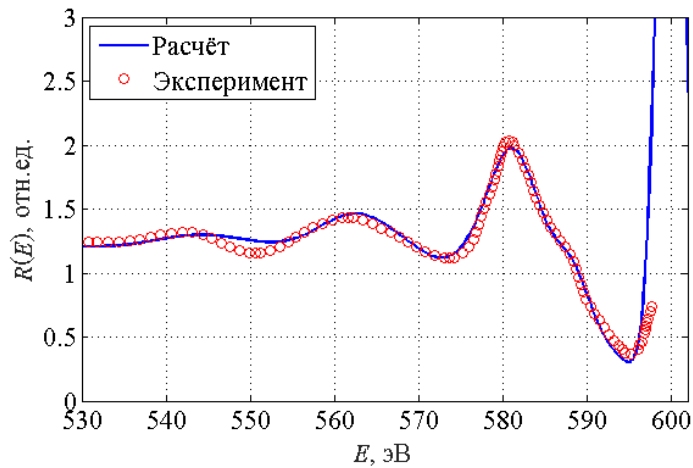


Рисунок 3.10 — ХПЭ спектр Ве ($E_0 = 600$ эВ), рассчитанный с использованием двухслойной модели (рис. 1.8, а) и сечениями $x_{inB}(\Delta)$, $x_{inS}(\Delta)$, восстановленными в процессе процедуры подбора и представленными на рис. 3.9. Эксперимент – [78].

Полученные сечения Ве (рис. 3.9) используем, в соответствии со схемой, представленной в п. 3.2.1, для расчета ХПЭ спектра берилия. Результат, представленный на рис. 3.10, указывает на удовлетворительное описание ХПЭ спектра, с использованием сечений, определённых на основе РФЭС сигнала.

3.3 Дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов в алюминии в диапазоне энергий 0,5-120 кэВ

Применим методику восстановления дифференциальных сечений неупругого рассеяния в двухслойной модели мишени из спектров характеристических потерь энергии электронами к

спектрам алюминия Al. Для данного элемента имеется набор экспериментальных данных, полученных в различных научных лабораториях [40, 66, 79, 80], с разными начальными энергиями зондирующего пучка электронов E_0 . Результаты фитинга представлены на рис. 3.11–3.13.

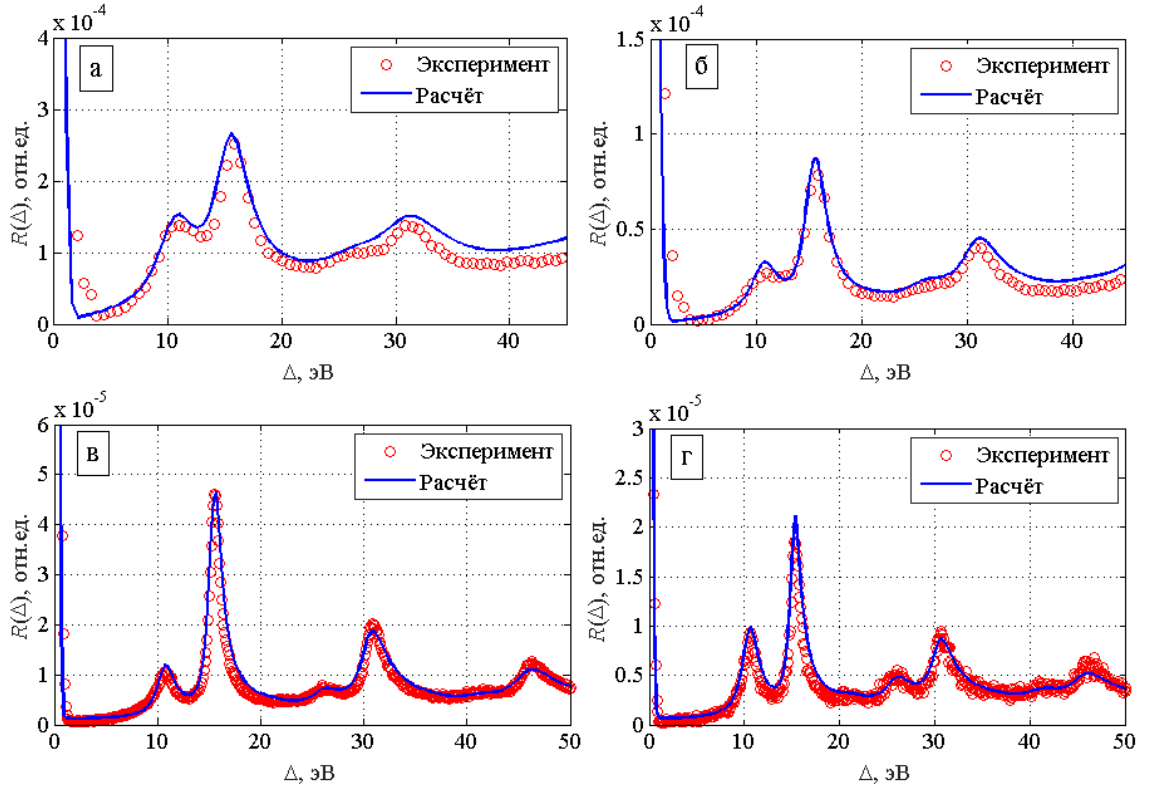


Рисунок 3.11 — Спектры ХПЭ при отражении электронов с начальной энергией E_0 : а – 1000 эВ; б – 3400 эВ; в – 5 кэВ, $\theta_0 = 45^\circ$, $\theta = 45^\circ$, $\varphi = 90^\circ$; г – 5 кэВ, $\theta_0 = 67,5^\circ$, $\theta = 67,5^\circ$, $\varphi = 0^\circ$. Сплошные кривые – расчетные данные, круги – экспериментальные: (а), (б) – [80], (в), (г) – [43].

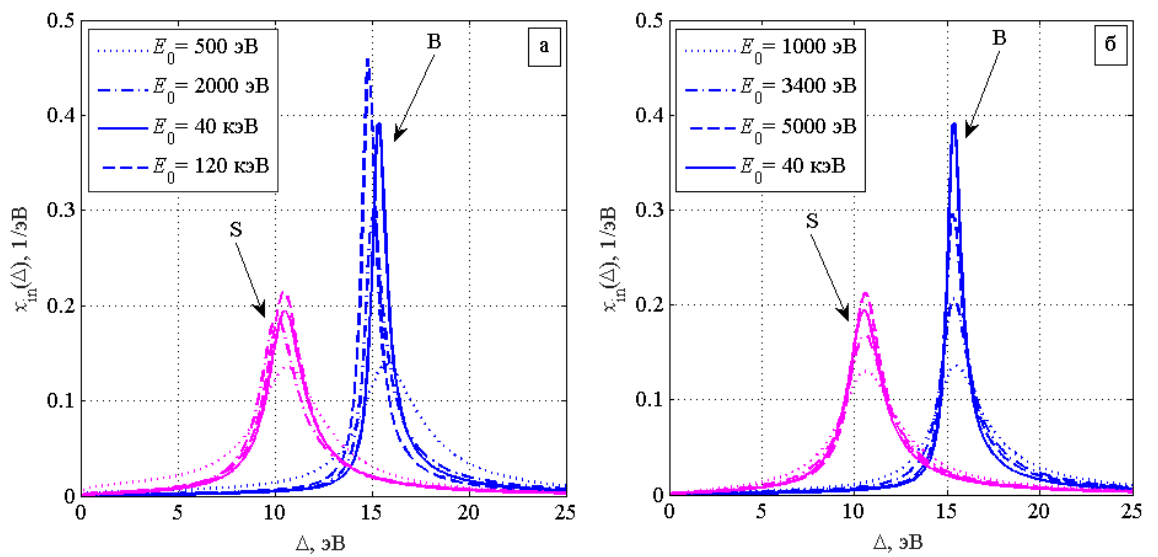


Рисунок 3.12 — Восстановленные дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов в Al $x_{in}(\Delta)$ для однородного массива мишени (B) и приповерхностного слоя (S) при различной энергии зондирующего пучка E_0 .

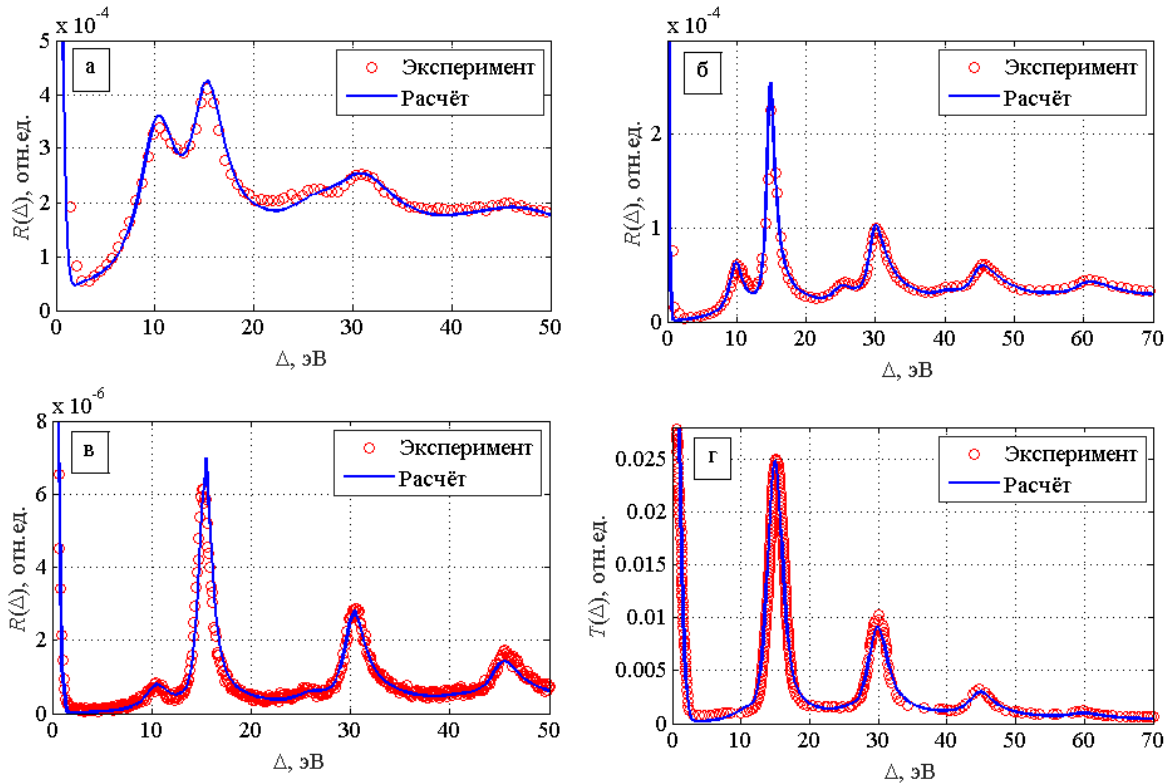


Рисунок 3.13 — Спектры ХПЭ при отражении электронов с начальной энергией E_0 : а – 500 эВ; б – 2000 эВ; в – 40 кэВ; г – “на прострел”, $E_0 = 120$ кэВ. Сплошные кривые – расчетные данные, круги – экспериментальные: а – [80], б – [40], в – [43], г – [79].

На рис. 3.12 представлены дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов в Al, и для энергии 0,5–120 кэВ. Набор сечений $x_{in}(\Delta)$, являющихся «средними по мишени», но в интервале энергии 0,1–10 кэВ можно найти в [76]. В статье [40] приведены результаты деконволюции. Из рис. 3.12 видно, что в настоящей работе использованы результаты, полученные четырьмя различными научными коллективами на разных установках. Об этом говорит смещение максимумов, соответствующих энергии ленгмюровских квантов. Смещение является следствием разной энергетической градуировки экспериментальных установок.

На рис. 3.14 представлено сравнение сечений $x_{inB}(\Delta)$ и $x_{inS}(\Delta)$, восстановленных в двухслойной модели мишени, с сечениями, представленными в литературе ([76], [40]), использующими однородное представление мишени. Данные, согласно [76], получены из оптических данных, а данные [40] – путём деконволюции из спектров ХПЭ в геометрии «на отражение». Как видно из рис. 3.14, энергии плазменных (ленгмюровских) колебаний совпадают для литературных данных и для $x_{inB}(\Delta)$. Ярким недостатком данных [40] является наличие отрицательной части в сечении, что физически лишено смысла, а возникает из-за математических операций, хотя расчёт спектра ХПЭ с данным сечением в подходе Тугаарда даст хорошее совпадение с экспериментом. Совпадение энергий плазменных колебаний для $x_{inS}(\Delta)$ и $x_{inB}(\Delta)$ вытекает из-за того, что на спектрах ХПЭ алюминия Al отчётливо видны характерные пики, отвечающие за однократные потери энергии электронами на возбуждение как поверхностных, так и объёмных плазменных колебаний.

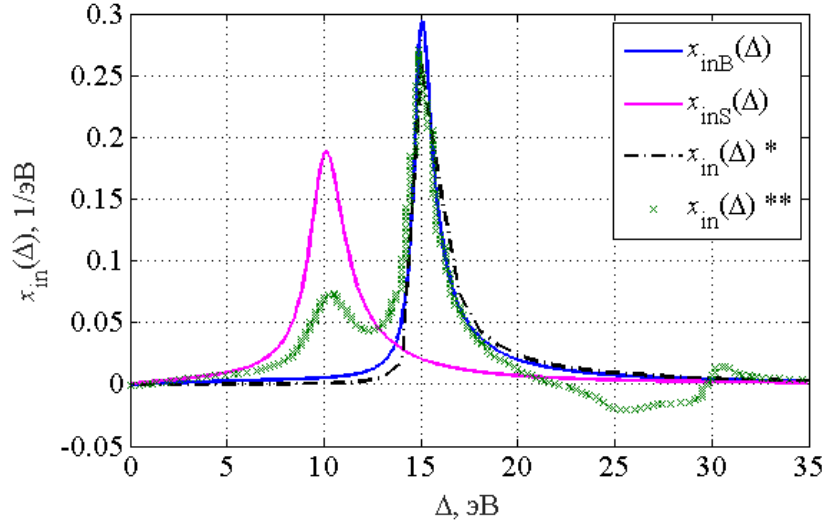


Рисунок 3.14 — Сравнение дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов в Al при энергии $E_0 = 2000$ эВ. * – [76], ** – [40].

На рис. 3.15 представлена энергетическая зависимость толщины приповерхностной области мишени z_S , в которой закон потерь энергии определяет функция $x_{inS}(\Delta)$. То есть величина z_S имеет строго определенный физический смысл, допускает простое аналитическое определение. Она однозначно находится из экспериментальных данных в процессе процедуры подбора. На рис. 3.15 сплошной линией дана зависимость $z_S \sim E^{0,5}$.

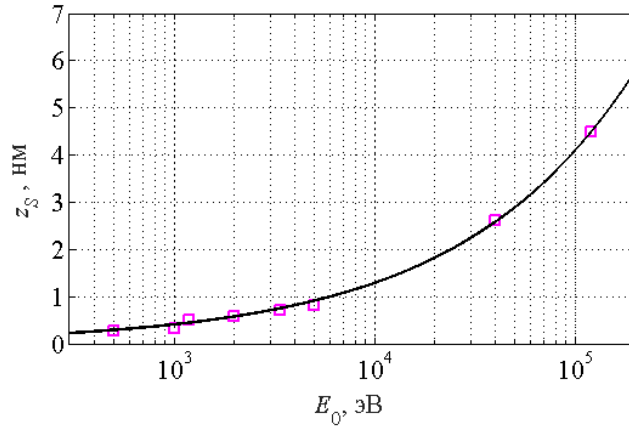


Рисунок 3.15 — Зависимость толщины приповерхностного слоя z_S от энергии зондирующего пучка E_0 . Линия – зависимость $z_S \sim \sqrt{E_0}$.

Сечения, восстановленные из спектров ХПЭ (3.16), были использованы для описания энергетического спектра РФЭС. Соответствующие картины энергетических спектров представлены на рис. (3.16).

Итоги данной работы показаны на рис. 3.12, где представлены сечения потерь энергии в Al, для энергий $E_0 = 0,5\text{--}120$ кэВ. Из полученного материала можно сделать выводы:

- положение максимумов в сечениях не меняется с ростом энергии, т.к. это физически понятный результат, поскольку положение максимума определяется ленгмюровской (плазменной) частотой, зависящей только от концентрации свободных электронов;

- уменьшение полуширины на полувысоте можно объяснить замедлением процессов релаксации ленгмюровских колебаний с ростом энергии зондирующих электронов.

Из анализа набора сечений, представленных на рис. 3.12, а, к сожалению, не представляется возможным говорить о закономерностях поведения сечений. Наблюдается энергетическая зависимость положения максимума в сечениях S и В, возникает немонокотонное поведение амплитуды и ширины данных пиков. Результаты данной работы указывают на необходимость продолжения исследований по установлению закономерностей поведения дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов от энергии зондирующего пучка.

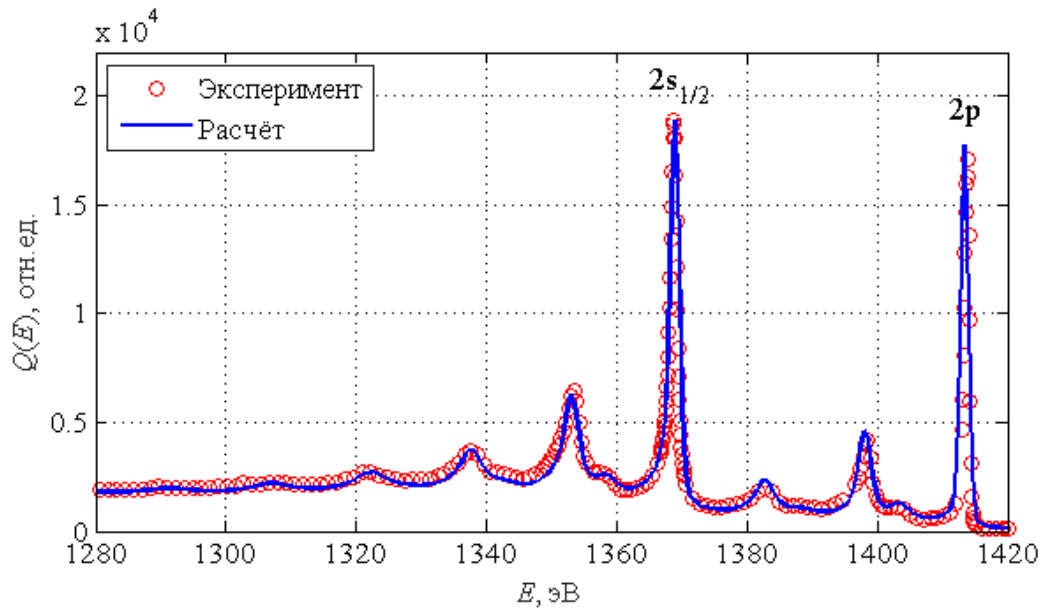


Рисунок 3.16 — Спектр РФЭС алюминия Al, рассчитанный с использованием двухслойной модели (рис. 3.4, а). Эксперимент – [77], рентгеновское зондирование монохроматическим излучением линии Al K_{α} .

3.4 Восстановление дифференциальных сечений неупругого рассеяния Nb

Трёхслойная модель использовалась в настоящей работе для определения процессов потерь энергии в ниобии Nb. Благодаря тому, что в нашем распоряжении был набор спектров ХПЭ, измеренный в интервале энергий зондирующего пучка электронов $E_0 = 5 \div 40$ кэВ, открылась возможность определения динамики изменения толщин z_S и z_G с изменением энергии зондирующего пучка. На рис. 3.17 представлены результаты фитинга, на основе которого получены сечения показанные на рис. 3.18. Вид сечений в каждом слое, не меняется с энергией. От энергии зависят лишь толщины слоёв: для S-слоя – z_S и для G-слоя – z_G .

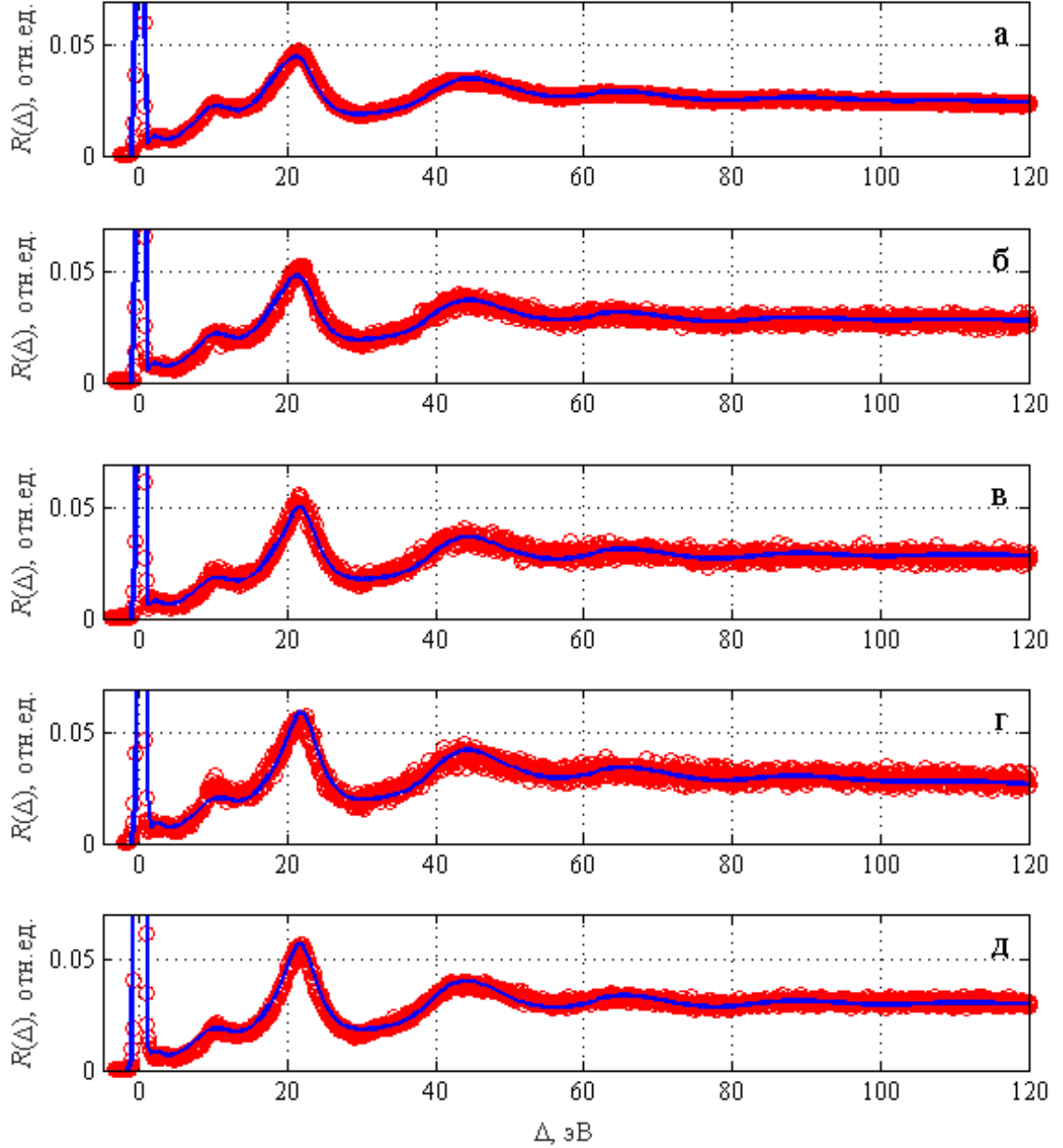


Рисунок 3.17 — ХПЭ спектры Nb, рассчитанные с использованием трёхслойной модели (рис. 1.8, б) и сечениями $x_{inB}(\Delta)$, $x_{inG}(\Delta)$ и $x_{inS}(\Delta)$, восстановленными в процессе процедуры подбора и представленными на рис. 3.18. Эксперимент – [66]: а) $E_0 = 5$ кэВ, б) $E_0 = 10$ кэВ, в) $E_0 = 20$ кэВ, г) $E_0 = 25$ кэВ, д) $E_0 = 40$ кэВ.

Восстанавливаемые в процессе фитинга дифференциальные сечения неупругого рассеяния в Nb представлены на рис. 3.18. В приповерхностных слоях наблюдаются два характерных пика потерь энергии на возбуждение плазменных колебаний: $\varepsilon_S = \hbar\omega_S$, $\varepsilon_G = \hbar\omega_G$. Наличие двух частот поверхностных плазмонов указывает, в соответствии с теорией Ритчи [63], на существование двух характерных геометрических областей, в которых происходят соответствующие потери энергии. Толщина слоя z , как следует из теории Ритчи [63], для каждого слоя соответствует $z_S \sim \frac{v_e}{\omega_S}$, $z_G \sim \frac{v_e}{\omega_G}$, где v_e – скорость электронов, соответствующая энергии падающего пучка электронов E_0 (для

ХПЭ спектров), или энергии фотоэлектронной линии E_{shell} (для РФЭС спектров). Зависимость толщин слоёв z_S и z_G , восстановленных на основе процедуры подбора, от энергии представлены на рис. 3.19.

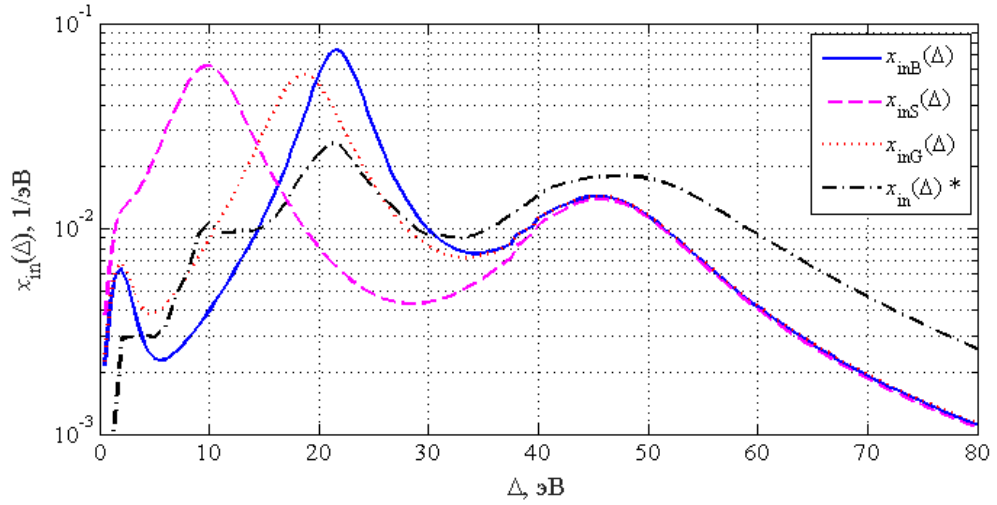


Рисунок 3.18 — Дифференциальные сечения неупругого рассеяния $x_{inB}(\Delta)$, $x_{inG}(\Delta)$ и $x_{inS}(\Delta)$ в Nb (для энергии зондирующего пучка $E_0 = 5$ кэВ), восстановленные в процессе фитинга из ХПЭ спектров на основе модели, представленной на рис. 1.8, б. Штрих-пунктирная линия — сечение $x_{in}(\Delta)$, определённое в однородной модели [76].

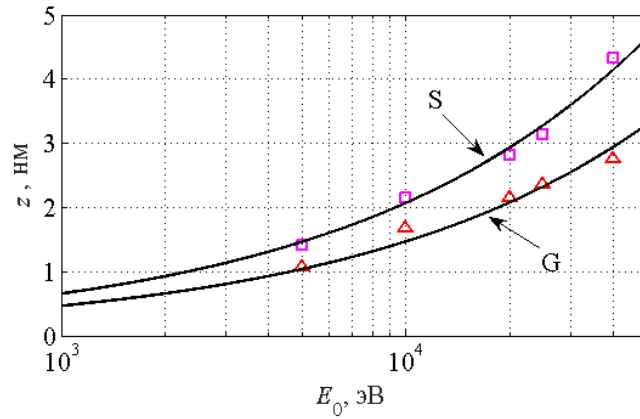


Рисунок 3.19 — Толщины приповерхностных слоёв $z_S(E_0)$ и $z_G(E_0)$ для спектров ХПЭ ниобия Nb, представленных на рис. 3.17. Символы — результат процедуры фитинга, сплошные линии — зависимости $z \sim \sqrt{E_0}$.

РФЭС спектр Nb, представленный на рис. 3.20, вычислялся в соответствии с трёхслойной моделью (рис. 3.4, б), согласно формуле (2.23). Зависимость величин τ_{inS} и τ_{inG} для Nb от энергии представлена на рис. 3.19. В соответствии с этой энергетической зависимостью выполнялась отмеченная выше коррекция.

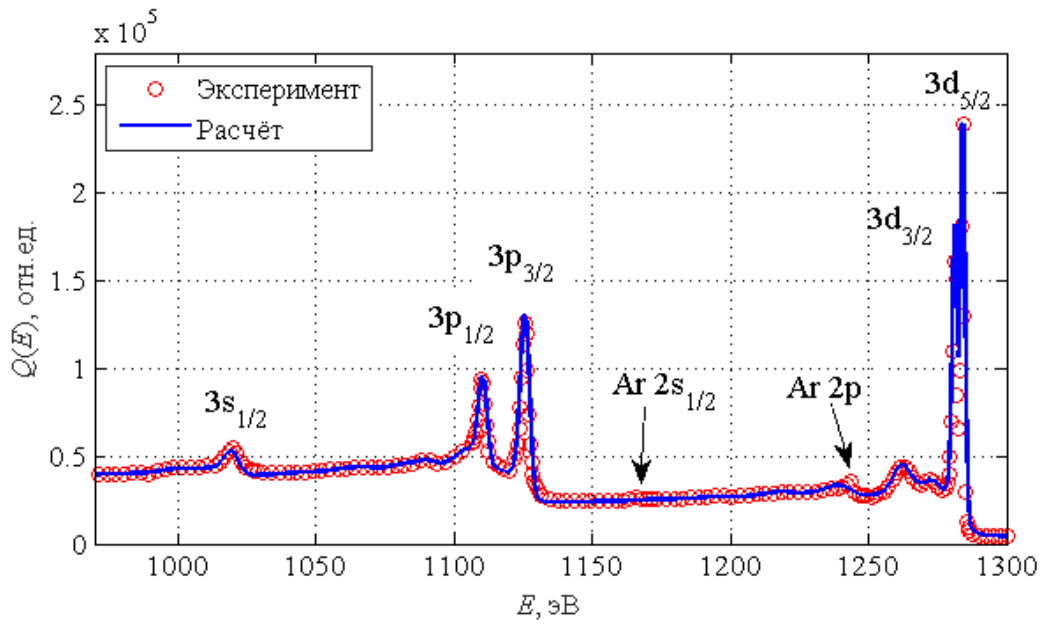


Рисунок 3.20 — РФЭС спектр Nb, рассчитанный с использованием трёхслойной модели (рис. 3.4, б) и сечениями $x_{inB}(\Delta)$, $x_{inS}(\Delta)$, восстановленными в процессе процедуры подбора и представленными на рис. 3.18. Эксперимент — [77], рентгеновское зондирование монохроматическим излучением линии $Al\ K_{\alpha}$.

3.5 Восстановление сечений неупругого рассеяния вольфрама из спектров РФЭС и ХПЭ

Сечения восстанавливаются в трех областях: поверхности — S, промежуточной — G и удаленной от поверхности — В. Выбор двух поверхностных областей связан с наличием двух, хорошо различимых, в спектрах, измеренных с высоким энергетическим разрешением пиков потерь энергии соответствующих двум плазмонным энергиям и частотам ($\omega = \frac{2\pi}{T}$). Считаем, что процессы потерь энергии на возбуждение коллективных плазменных колебаний $\hbar\omega_S$ и $\hbar\omega_G$ происходят независимо. Наличие в приповерхностной области двух слоев с различным законом потерь энергии характерно для переходных металлов, к которым относится вольфрам. Аналогичные особенности наблюдались в сечениях ниобия [51].

На рис. 3.21 наблюдается плохо читаемая область потерь энергии, примыкающая к $4f$ пикам, из-за наличия множества фотоэлектронных пиков в анализируемой области спектра. В этом случае восстановление сечений велось в двухслойной модели мишени [51].

На рис. 3.22 в области малых потерь энергии, сформированной электронами с малой кратностью неупругих рассеяний, в отличие от РФЭС спектра, хорошо видны особенности на энергиях 11,0 и 15,8 эВ. Высокая четкость ХПЭ сигнала объясняется геометрией эксперимента, в котором наблюдение ведется вдоль направления зонда, что дает высокую интенсивность сигнала. Для интерпретации ХПЭ сигнала необходимо выделять две приповерхностные области с различными законами потерь энергии $x_{inS}(\Delta)$ и $x_{inG}(\Delta)$.

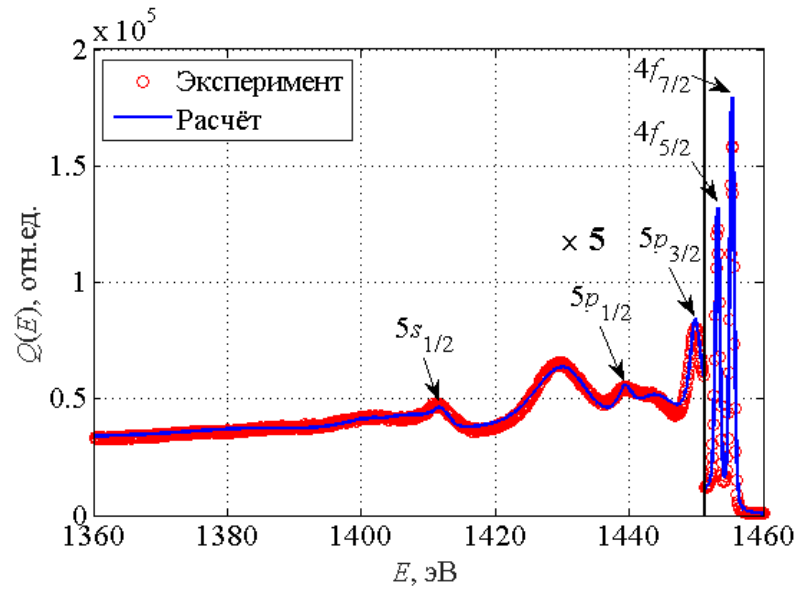


Рисунок 3.21 — Энергетический спектр РФЭС W, рассчитанный с использованием двухслойной модели (рис. 3.4) и сечениями $x_{inB}(\Delta)$, $x_{inS}(\Delta)$, восстановленными в процессе процедуры подбора и представленными на рис. 3.23. Эксперимент – [77], рентгеновское зондирование монохроматическим излучением линии Al K_{α} .

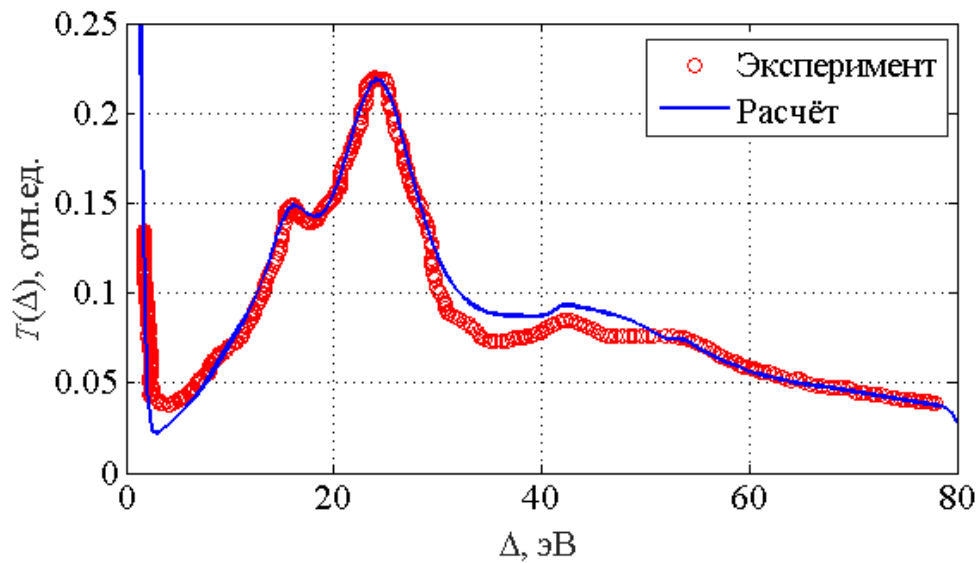


Рисунок 3.22 — ХПЭ спектр в геометрии на «прострел» наблюдаемый при зондировании W фольги толщиной 28 нм электронами с энергией 25 кэВ. Визирование в направлении зонда. Эксперимент – [81]. Восстановление сечений $x_{in}(\Delta)$ в трёхслойной модели.

С использованием метода парциальных интенсивностей, на основе процедуры подбора, восстановлены дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов в вольфраме как из спектров РФЭС, так и из спектров ХПЭ в просвечивающей геометрии. Возможность описания на основе одинаковых законов потерь энергии как ХПЭ, так и РФЭС спектров указывает на пренебрежимо малое влияние процессов «intrinsic excitation» [82], на дифференциальные сечения неупругого рассеяния фотоэмиссионных электронов в вольфраме.

В случае вольфрама, фотоэлектронный спектр которого индуцировался излучением $K\alpha$ линии Al, дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов определялись в результате процедуры подбора на энергетическом интервале 1360 – 1470 эВ. Указанный интервал РФЭС спектра сформирован за счет эмиссии фотоэлектронов с уровней $4f_{7/2}$, $4f_{5/2}$, $5p_{3/2}$, $5p_{1/2}$, $5s_{1/2}$ и представляет собой наложение большого количества сигналов. Отмеченное наложение сигналов приводит к затушевыванию картины суммарного спектра, что позволяет представить его описание в более грубом, усредненном виде. Так, например, возможно описание РФЭС спектра W без выделения двух различных резонансов в приповерхностном слое. В то же время ХПЭ спектр, измеренный с высоким энергетическим разрешением, в приповерхностной области содержит два пика с энергиями: $\hbar\omega_S = 11,0$ эВ, $\hbar\omega_S = 15,8$ эВ, которые хорошо видны и в экспериментальном спектре (см. рис. 3.22), который представляет собой сигнал многократного рассеяния.

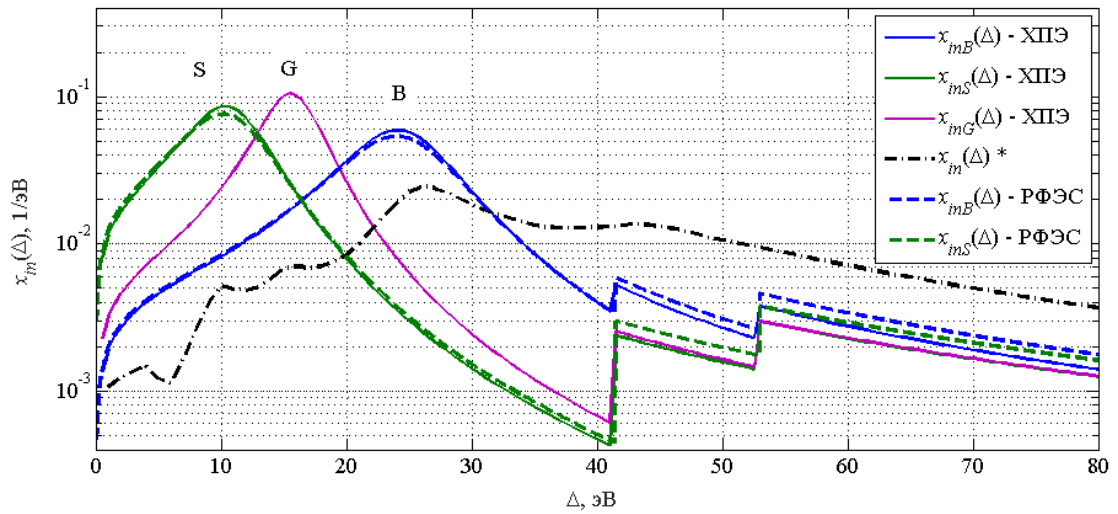


Рисунок 3.23 — Нормированные на единицу дифференциальные сечения неупругого рассеяния в приповерхностных слоях (S- и G-слой) и однородном массиве, удаленном от поверхности (B-слой). Сплошные линии – сечения, используемые для расчета ХПЭ спектра «на прострел» – рис. 3.22, пунктир – для РФЭС – рис. 3.21, штрих-пунктир – данные, согласно [76].

Таблица 3.1 — Параметры сечений для вольфрама и толщины слоёв.

Параметр	ХПЭ в геометрии «на прострел», $E_0 = 25$ кэВ			РФЭС, $E_0 \sim 1.5$ кэВ	
	слой В	слой G	слой S	слой В	слой S
ϵ_{pl} , эВ	24,6	15,8	11,0	24,6	11,0
b , эВ $^{4-\alpha}$	11,9	6,8	8,0	12,5	8,7
α	1,5			0,5	
β	0,5			0,5	
J_{ion1} , эВ	41,5			41,5	
λ_{ion1}	0,10			0,13	
J_{ion2} , эВ	53			53	
λ_{ion2}	0,10			0,13	
z , нм	21,0	$2 \cdot 2,5$	$2 \cdot 1,0$	∞	0,68

Сравнение сечений, которые получены В. Вернером [76], с результатами настоящей работы указывает на совпадение энергий как плазменных возбуждений, так и ионизационных процессов. Но данные Вернера получены в однородной модели процессов потерь энергии и не учитывают различий в законах потерь энергии в поверхностных слоях и однородном массиве, не принимается во внимание и эффект энергетической зависимости относительных вкладов потерь в поверхностных слоях и массиве (см. параметр z табл. 3.1).

Полученные результаты по дифференциальным сечениям неупругого рассеяния содержат базовую информацию для описания РФЭС спектров материалов, в которых присутствует W. Для зондирования водорода в W, сечение упругого рассеяния которого значительно превышает упругое сечение водорода, можно воспользоваться методикой, которую М. Вос [83] использовал для фиксации водорода в ксеноне и основанной на эффекте Рамзуэра-Таундсенда. Результаты позволяют реализовать процедуру расчёта спектров, необходимую для количественного определения концентрации изотопов водорода [84, 85].

3.6 Основные результаты и выводы главы 3

Для расчетов энергетических спектров в работе используются представления мишеней в виде многослойных образцов с учётом различия в сечениях неупругого рассеяния в приповерхностном слое и в однородном массиве мишени, что иллюстрируют рис. 1.8 и рис. 3.4 и соответствующие формулы (2.19), (2.21), (2.22), (2.23) и (2.24).

Число слоёв в приповерхностной области определяется количеством характерных плазменных частот, согласно теории Р. Ритчи [63], определённых в процессе процедуры подбора. Для Be, Mg, Al и Si в приповерхностной области определяется только одна частота. Для Nb и W обнаружены две характеристические частоты приповерхностных колебаний: ω_S и ω_G , что заставило описывать энергетические спектры в рамках трёхслойной модели.

Использование двухслойной или трёхслойной модели определяется как полнотой экспериментальной информации: в случае ниобия имелись данные в интервале энергий $E_0 = 5 \div 40$ кэВ, измеренных с энергетическим разрешением 0,5 эВ. Использовать сечение $x_{in}(\Delta)$ для всего массива мишени мы можем в случае, если спектральные измерения выполняются с низким энергетическим разрешением, когда полуширина функции (2.16) заметно превышает полуширину лоренцевского профиля, описывающего потери энергии на возбуждение поверхностных плазменных колебаний, в спектре не наблюдается характерных поверхностных пиков.

В данной работе дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов в вольфраме удалось восстановить в рамках двухслойной модели из РФЭС спектров (см. рис. 3.4, а). РФЭС спектр W представляет собой наложение пяти фотоэлектронных линий, что приводит к размыванию картины, не позволяя установить «тонкие» детали сечения. Сечения неупругого рассеяния электронов в W удалось восстановить из спектров ХПЭ [81] только в рамках трёхслойной модели,

поскольку в приповерхностных слоях явно наблюдалось две характерные частоты, соответствующие энергиям поверхностных плазмонов $\varepsilon_S = 9.0$ эВ и $\varepsilon_G = 14.6$ эВ [67].

В настоящей работе использовались экспериментальные данные по энергетическим спектрам ХПЭ, полученные в различных научных группах и представленные в работах [40, 65, 86, 75, 66]. Экспериментальные данные по энергетическим спектрам рентгеновских фотоэлектронов определены в соответствии с наиболее авторитетной работой [77]. Для Al и Nb с энергиями $5 \div 40$ кэВ сечения $x_{inS}(\Delta)$ и $x_{inB}(\Delta)$ определялись из ХПЭ спектров [66, 43]. Для Be и W сечения $x_{inS}(\Delta)$ и $x_{inB}(\Delta)$ определялись по спектрам РФЭС по данным [77]. Подстановка этих сечений Be в формулы (2.4), (2.19), определяющие ХПЭ сигнал, дала результат, хорошо совпадающий с экспериментальными данными работы [78].

РФЭС сигнал вольфрама W (рис. 3.21) является наложением сигналов фотоэлектронов эмитированных с пяти уровней, поэтому его удалось описать, основываясь на более простой модели процесса потерь энергии, чем в случае использования ХПЭ сигнала [67]. Наложение сигналов разной интенсивности приводит к размыванию тонкой структуры спектра W. Более выигрышная ситуация для восстановления сечений наблюдается в случае Be. Здесь, в широком интервале потерь энергии имеется сигнал от одной линии $1s_{1/2}$ (см. рис. 3.8). К сожалению, для измерения сигнала $1s_{1/2}$ уровня вольфрама понадобится рентгеновский источник с энергией квантов порядка 70 кэВ.

Процессы потерь энергии в приповерхностном слое принято описывать на основе параметра поверхностных возбуждений [87, 88], который определяется как «число поверхностных возбуждений, которые претерпевает электрон, пересекая границу твердое тело–вакуум под углом θ к нормали» [87, 88]. Введение параметра поверхностных возбуждений указывает на выбор новой методики описания процессов в приповерхностном слое: однородный массив описывается на одном языке, приповерхностный слой – на другом. Сложившаяся ситуация (например, [88]) приводит к путанице. В работах авторов [66, 89] процесс потерь энергии электронов при движении в твёрдом теле описывается на основе теории Ландау [90], поэтому спектр определяется дифференциальным сечением неупругого рассеяния $x_{inK}(\Delta)$ в K -м слое мишени. Индекс K может принимать значения – S, G или B.

Ситуация с двухслойной моделью мишени справедлива для простых металлов, к которым относятся Be, Mg, Al, Si. В случае переходных металлов в приповерхностной области необходимо выделять два слоя со своими размерами и дифференциальными неупругими сечениями. В рамках представленной в настоящей работе теории ситуация вполне понятна. Потери энергии электрона начинаются в вакууме при его подлете к поверхности твердого тела, затем в поверхностном слое мишени в материальной среде, свойства которой отличаются от однородного массива, удалённого от поверхности. Описать представленную картину многослойной поверхности в рамках теории, основанной на представлении поверхностных возбуждений [87, 88], невозможно.

Развитая в настоящей работе методика позволила восстановить сечения $x_{inK}(\Delta)$, одинаково качественно описывающие как спектры ХПЭ, ЭОС, так и РФЭС спектры. Полученный результат указывает, что специфичные для рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии дополнительные

каналы потерь энергии, так называемые «собственные возбуждения» («intrinsic excitation») [91, 92, 93, 82], не дают заметного вклада в РФЭС спектры Be, Mg, Al, Si, Nb и W.

Глава 4. Практическое применение развиваемой методики для определения параметров образцов

4.1 Использование СПУЭ для анализа углеводородного образца

Наличие водорода влияет на механические свойства конструкционных материалов. Изучение содержания водорода в металлах и взаимодействия плазмы с материалами в термоядерных реакторах требует эффективных методов количественного анализа изотопов водорода. Согласно [13], методы электронной спектроскопии обычно имеют проблемы в детектировании водорода и гелия. Однако при этом в последнее время было предложено несколько методов измерения связанного водорода с помощью электронной спектроскопии [16, 84, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100]. Перспективным методом определения водорода является спектроскопия пиков упруго отражённых электронов (СПУЭ, EPES) [84, 1]. В СПУЭ информация о составе образца получается из потерь энергии (как правило, 0–20 эВ), обусловленных упругим отражением электронов от атомов мишени. Величина потерь энергии электронами ΔE при однократном упругом рассеянии может быть получена, используя законы сохранения энергии и импульса:

$$\Delta E = \frac{2m}{M} E_0 (1 - \cos \psi), \quad (4.1)$$

где m – масса электрона, M – масса атома, E_0 – энергия зондирующего электрона, ψ – угол, на который рассеивается электрон. Упруго рассеянные электроны, которые не испытали неупругого рассеяния, образуют в спектре так называемый «упругий пик». Форма пика может быть достаточно хорошо аппроксимирована [38] нормальным распределением Гаусса (со среднеквадратическим отклонением σ) с полной шириной на полувысоте (FWHM), заданной формулой:

$$2\sigma = 2\sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_D^2}, \quad (4.2)$$

где σ_A – уширение, обусловленное аппаратной функцией энергоанализатора, σ_B – энергетическое уширение зондирующего пучка электронов, σ_D – доплеровское уширение. Критерий Релея для разрешения двух пиков с максимумами на энергиях E_1 и E_2 :

$$|E_1 - E_2| \geq \sigma.$$

Из уравнения (4.1) следует, что атомы водорода с наименьшей возможной атомной массой имеют наибольший сдвиг упругого пика. Поэтому упругие пики, соответствующие изотопам водорода, могут быть легко разрешены на самых современных установках. Однако упругий пик водорода может попасть и часто попадает в область потерь энергии, образованную неупруго рассеянными электронами. Этот факт усложняет проведение анализа спектра СПУЭ. Предложенный метод анализа основан на совместном анализе спектров РФЭС и ХПЭ. В действительности, любой математически оправданный метод расчёта спектра должен использовать информацию о диффе-

рещиональном сечении неупругого рассеяния электронов $x_{in}(\Delta)$. Поэтому методика анализа спектра ХПЭ с различными пиками, образованными упруго рассеянными от атомов электронами выполняется в два этапа: 1) восстанавливается сечение $x_{in}(\Delta)$ из спектра РФЭС, 2) полученное сечение $x_{in}(\Delta)$ используется для вычисления сигнала многократного неупругого рассеяния электронов в спектре ХПЭ/СПУЭ и определения искомых характеристик образца.

Рассмотрим углеводородный образец, подготовленный в Институте физики плазмы им. Макса Планка (Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, IPP) на установке плазмо-химического распыления [84]. Образцы исследовались с использованием экспериментальной установки НаноФаб 25 в Национальном Исследовательском Университете «МЭИ». Первоначальный анализ выполнялся с помощью метода РФЭС. Из обзорного спектра фотоэлектронной эмиссии, представленного на рис. 4.1, видно, что образец достаточно чистый, т.к. интенсивности пиков кислорода O 1s и азота N 1s малы по сравнению с интенсивностью пика углерода C 1s. Отметим, что спектр содержит фон, связанный с неупругим рассеянием фотоэлектронов (плазмонные возбуждения, ионизация внутренних электронных оболочек атомов).

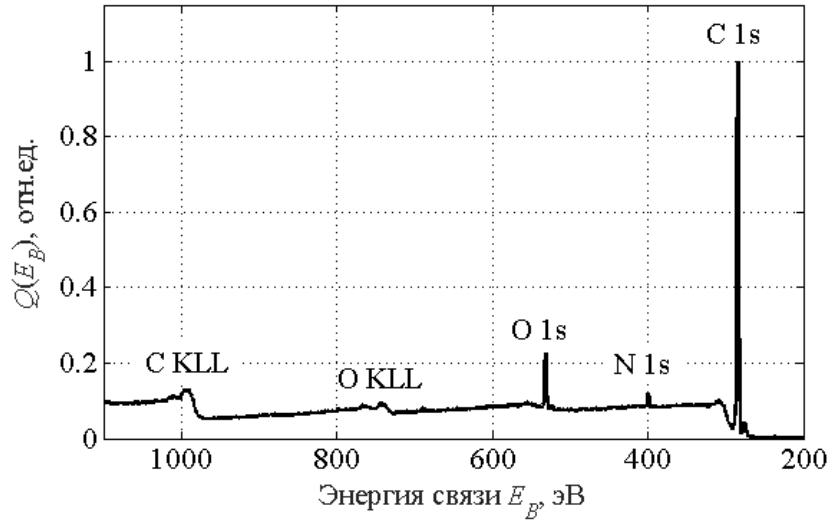


Рисунок 4.1 — Обзорный спектр РФЭС углеводородного образца, источник рентгеновского монохроматического излучения — Mg K $_{\alpha}$. Геометрия эксперимента: $\theta_0 = 57,4^\circ$, $\theta = 0^\circ$, $\varphi = 0^\circ$.

Расчёт проводился в однослойной модели мишени, согласно формулам (2.4), (2.15), (2.17). Дифференциальное сечение неупругого рассеяния $x_{in}(\Delta)$ было представлено в виде (3.2), (3.3), (3.5). В данном случае сечение описывалось $N_{pl} = 2$ дисперсионными функциями и $N_{ion} = 1$ ионизационной. Коэффициенты α , β , b_i , ϵ_{pli} , J_{ionj} в сечении находились с помощью процедуры фитинга, путём минимизации функционала (3.6). Сравнение рассчитанного спектра с использованием восстановленного сечения $x_{in}(\Delta)$ (рис. 4.3) с экспериментальным спектром РФЭС представлено на рис. 4.2. При вычислении Q_{fit} учитывались: пик от оксида углерода; пики, обусловленные монохроматичностью рентгеновского источника Mg K $_{\alpha 3}$, Mg K $_{\alpha 4}$. Оксидный пик на рис. 4.2 смещён от пика углерода на 3,6 эВ. Относительные интенсивности основной линии излучения рентгеновского источника Mg K $_{\alpha 1,2}$ и её сателлитов приведены в табл. 1.3. С учётом восстановленного сечения $x_{in}(\Delta)$ по уравнениям (2.4), (2.15) вычисляется спектр ХПЭ R_{fit} и сравнивается с экспериментальным R_{exp} (рис. 4.4). Энергия зондирующего пучка составляла 3 кэВ.

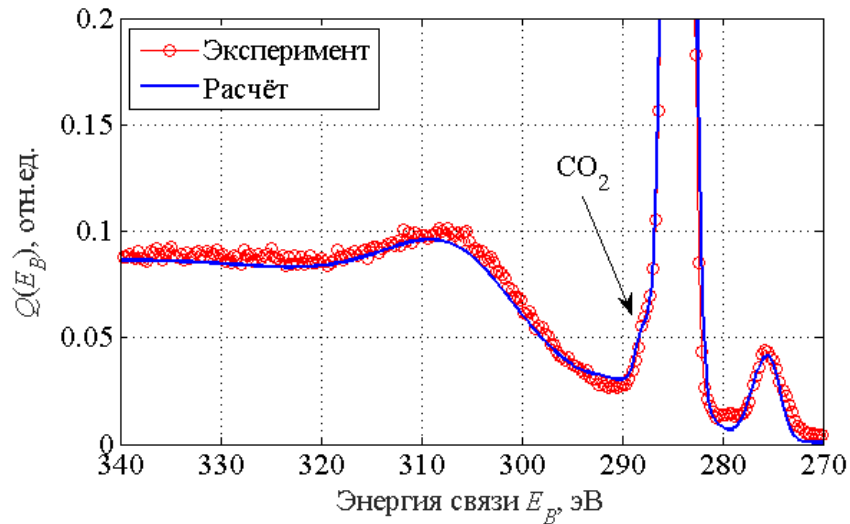


Рисунок 4.2 — Спектр РФЭС углеводородного образца в области линии C 1s. Источник рентгеновского немонахроматического излучения – Mg K $_{\alpha}$.

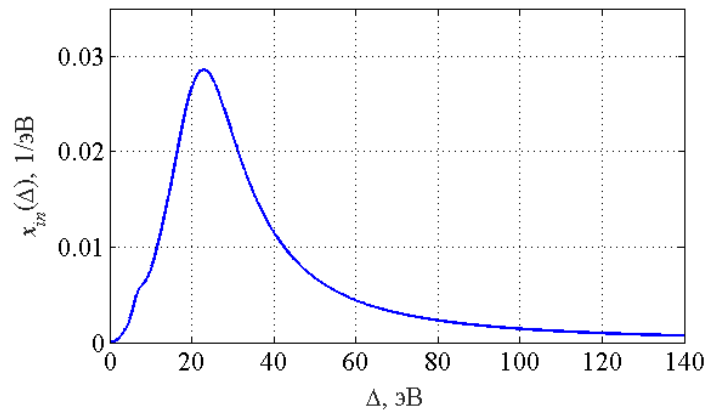


Рисунок 4.3 — Восстановленное из спектра РФЭС (рис. 4.2) дифференциальное сечение неупругого рассеяния электронов для углеводородного образца.

Разница между экспериментальными данными и расчётом в энергетической области $2990 \div 2998$ эВ связано с потерями энергии электронами, которые возникают при упругом рассеянии электронов от атомов водорода. Этот эффект в рамках СПУЭ был количественно изучен в [95, 38, 101]. Полуширина (FWHM) упругого пика водорода хорошо согласуется с уравнением (4.2).

Для проведения количественного анализа предположим, что исследуемый образец является однородным в слое толщиной $l_{in} = 6,5$ нм, что соответствует информационно глубине метода СПУЭ [102]. При этом допущении, имеется взаимно однозначное соответствие между интенсивностью упругого пика и количеством соответствующего элемента [57]. В результате процедуры фитинга получается следующее отношение:

$$\frac{n_H}{n_C} = 1,3 \pm 0,1$$

Следует отметить, что это отношение усредняется по слою порядка 10 нм, от которого получается сигнал СПУЭ. Следовательно, варьируя информационную глубину и проводя для каждой глубины

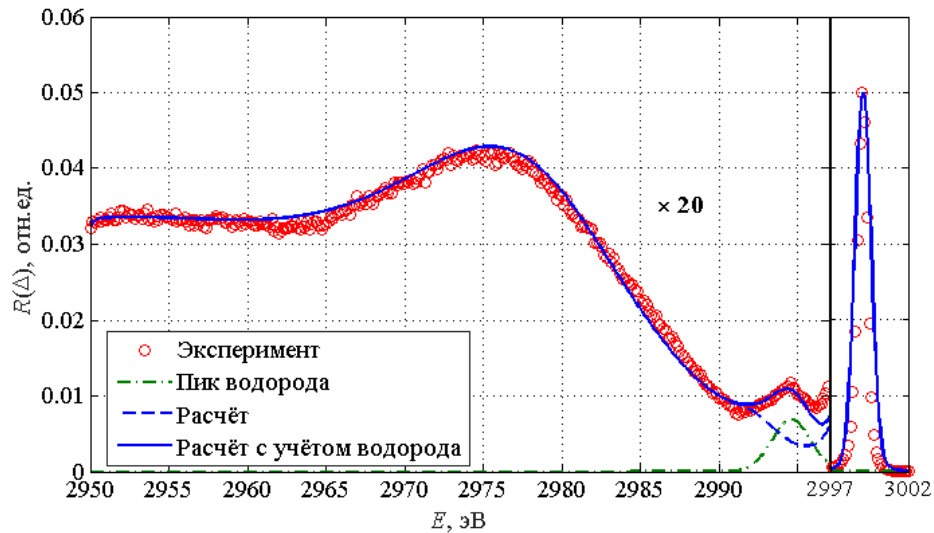


Рисунок 4.4 — Сравнение экспериментальных данных (круги) [84] и рассчитанного спектра (линии) ХПЭ с использованием восстановленного сечения $x_{in}(\Delta)$, представленного на рис. 4.3.

Штрих-пунктирная линия соответствует упругому пику водорода.

аналогичный анализ, можно улучшить разрешение по глубине. В частности, в работе [84] образцу был исследован методом ядерных реакций, было получено следующее отношение:

$$\frac{n_H}{n_C} = 0,53 \pm 0,04$$

Это отношение справедливо вплоть до глубины 1 мкм [103, 104]. Обобщая оба результата, можно заключить, что количество водорода уменьшается с глубиной. Для более точного определения распределения водорода по глубине, с использованием представленной методики, можно измерить несколько спектров СПУЭ, измеренных в широком диапазоне энергий зондирующих электронов E_0 (что обеспечивает разную информационную глубину).

4.2 Пример обработки спектров от многослойных образцов (SiO_x/Si , Au/Si)

Для экспериментов [105] по методу применялась электронная пушка The Kimball Physics EMG-4212, работающая в энергетическом диапазоне 1 – 30 кэВ при энергетическом уширении первичного электронного пучка, равном 0,3 эВ. Исследуемый в работе образец представлял собой подложку с нанесенным покрытием из золота. Параметры монокристаллической кремниевой пластины (подложки): группа кремния 1A5Ю; тип проводимости n ; легирующий элемент Р; толщина пластины 400 мкм; диаметр исходной пластины 60 мм. Структура поверхности образца исследовалась с помощью сканирующего зондового микроскопа НаноСкан 3D. Средняя шероховатость поверхности составляла ± 2 нм. Образец перед нанесением покрытия и исследованием с помощью модуля НаноФаб 25 очищали последовательно в ацетоне, спирте и дистиллированной воде с помощью ультразвуковой ванны. Тонкий слой золота наносили в установке плазменного

осаждения SPI Sputter Coater. Данная установка применяется для нанесения золота на непроводящие образцы, исследуемые методами электронной микроскопии. Откачку вакуумной камеры для напыления проводили до остаточного давления 1 Па. Плазменный разряд создавался в атмосфере аргона при давлении 10^2 Па, ток плазменного разряда составлял 15 мА. Золото осаждалось с поверхности катода, находящегося сверху образца, на поверхность кремния.

В качестве анализируемых образцов были выбраны:

1. полубесконечный слой Si со слоем оксида на поверхности;
2. слой Au на подложке Si, причём слой Au достаточно большой толщины, что его можно считать полубесконечным;
3. слой Au на подложке из Si (Au/Si_1), первый;
4. то же, что и 3, но с большей толщиной (Au/Si_2).

Все четыре экспериментальных спектра получены на Модуле электронно-ионной спектроскопии Нанофаб 25 «Наноцентра» МЭИ [105]. В эксперименте был использован алюминиевый анод с монохроматическим излучением. Геометрия эксперимента, согласно обозначениям на рис. 2.1, следующая: угол между направлением рентгеновского излучения и нормалью к поверхности $\theta_0 \approx 54,7^\circ$, угол между направлением на энергоанализатор и нормалью к поверхности $\theta = 0^\circ$, $\varphi = 0^\circ$. Установки для анализа поверхности методами РФЭС (промышленно выпускаемые по всему миру) производят, в основном, с учётом того, чтобы угол между направлением рентгеновского излучения и направлением на энергоанализатор был примерно равен магическому углу (при котором возможно пренебрежение анизотропией рождения фотоэлектронов).

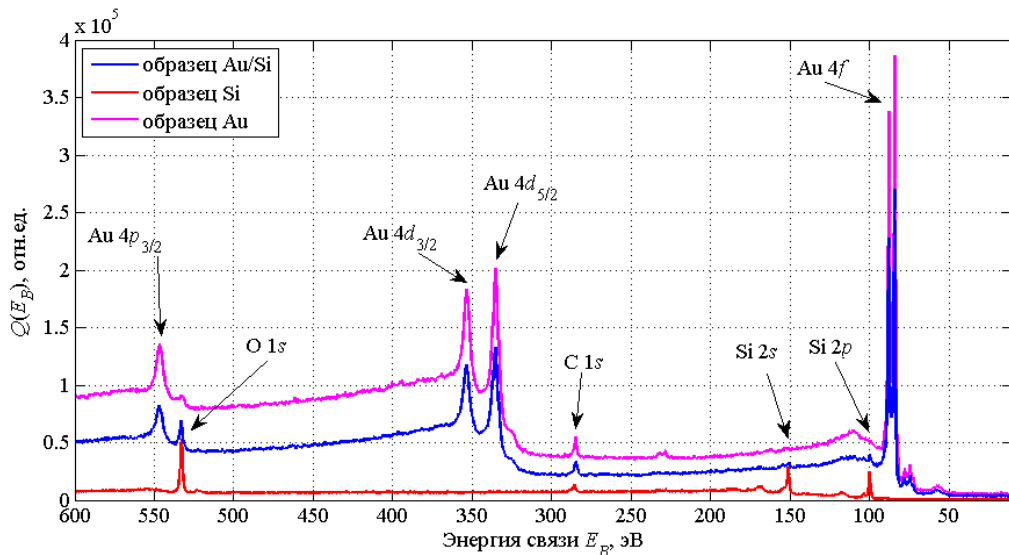


Рисунок 4.5 — Спектры РФЭС, полученные на установке НаноФаb 25

Обзорные спектры для первых трёх образцов приведены на рис. 4.5. Как видно из этого рисунка, на всех образцах присутствуют атомы кислорода и углерода. Появление атомов кислорода можно объяснить следующим образом: перенос образцов происходил на атмосферном воздухе, таким образом, поверхность кремния взаимодействовала с кислородом воздуха, и появлялся оксид. Так как подложку из кремния переносили также по воздуху в устройство для напыления в вакууме (для напыления Au), то на всех образцах можно увидеть кислород. На спектре РФЭС об-

разца Au/Si видно уменьшение интенсивности пика от кислорода O 1s, что может говорить о том, что кислород активно взаимодействует именно с кремнием, а не с золотом. Что касается углерода, то его появление может объясняться тем, что углерод, находящийся в вакуумной камере (на стенках, а также в малых долях в виде газа), адсорбируется на образце, что и приводит к появлению, хоть и не сильного, но постоянного сигнала от C 1s на спектрах РФЭС от всех образцов. Для образца 1 (Si) и 2 (Au) были подобраны параметры сечения неупругого рассеяния в формуле (3.2), (3.3) и (3.5) для однородного массива мишени (bulk), а также для «поверхностного слоя» кремния (surface) и слоя оксида кремния.

Используя данный подход, можно приблизительно определить толщины слоёв, которые учитываются при расчёте. Более точные значения можно было бы получить, зная спектры РФЭС от данных образцов при различных углах вылета фотоэмитированных электронов с поверхности. Этим приложением занимается РФЭС с угловым разрешением. Обратим внимание на то, что вклад в пик Si 2p вносят две спектральные линии Si 2p_{3/2} и Si 2p_{1/2} (спин-орбитальное расщепление), которые неразличимы на спектрах, в отличие от двойных линий золота Au 4d_{5/2} и Au 4d_{3/2}, а также Au 4f_{7/2} и Au 4f_{5/2}, которые мы можем различить при более подробном рассмотрении. Также следует отметить, что расчёт проводился только для элементов Si и Au.

Спектр для первого образца (Si) представлен на рис. 4.6, а, для второго (Au) – рис. 4.6, б, для третьего (Au/Si_1) – рис. 4.7, а, для четвёртого (Au/Si_2) – рис. 4.7, б.

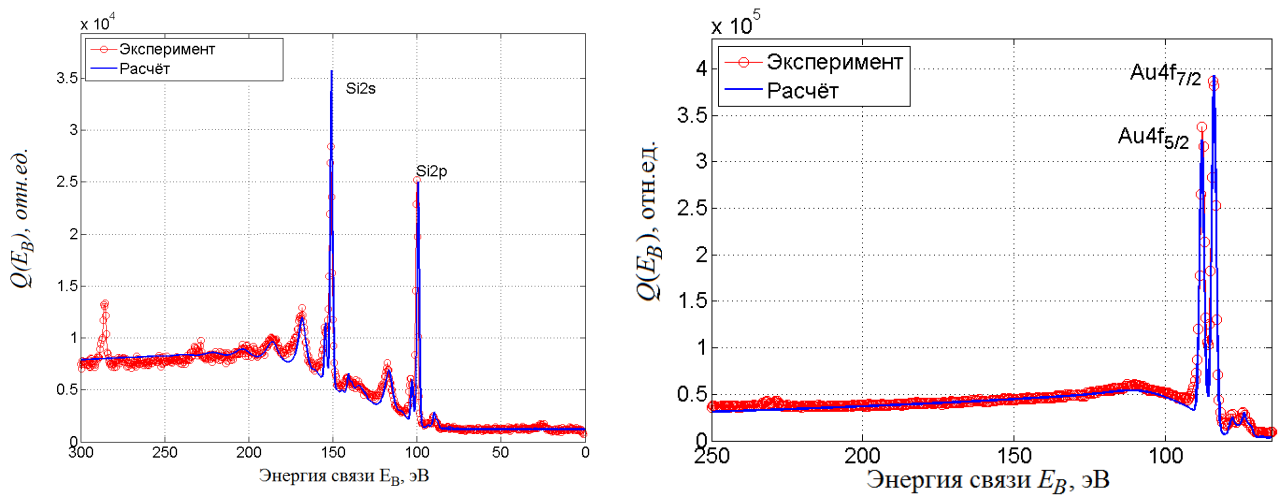


Рисунок 4.6 — Спектры РФЭС: а) для образца 1 (Si); б) для образца 2 (Au).

Расчёт спектра РФЭС удовлетворительно согласуется с экспериментальным спектром. Для спектра, изображённого на рис. 4.6, а, были определены толщины слоя «surface» и слоя оксида: $z_S = 0,3 \pm 0,1$ нм и $z_{Ox} = 0,5 \pm 0,1$ нм

Как видно из рис. 4.6, б, в данном случае совпадение расчёта и эксперимента также удовлетворительное.

На рис. 4.7, а изображён спектр от третьего образца. На вставке: увеличенный пик от Si 2p, по которому и определялись толщины слоёв. По этому пику различить поверхностный («surface») плазмон не удаётся из-за того, что он настолько мал, что сравним с шумами экспериментального спектра. Для данного образца удалось определить следующие геометрические области: $z_{Ox} = 0,1$ нм, $z_{Au} = 0,55$ нм.

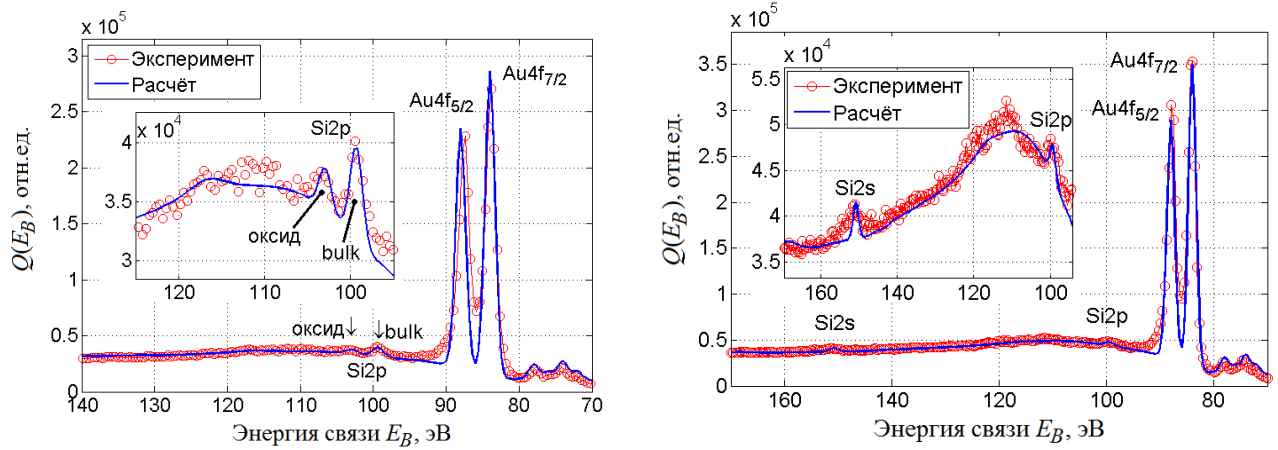


Рисунок 4.7 — Сравнение спектров РФЭС для образцов с разными толщинами напыленного золота: а) образец 3 (Au/Si₁), б) образец 4 (Au/Si₂).

Сравнивая спектры от образцов 3 и 4 (рис. 4.7), можно заметить, что для образца 4 толщина слоя Au увеличилась. Это привело к тому, что определение толщины не только S-слоя, но и слоя оксида стало невозможным по той же причине, что и S-слоя для образца 3: шум сравним с сигналом от этих слоёв. Таким образом, для образца 4 была определена только толщина слоя Au: $z_{Au} = 0,74$ нм.

4.3 Применение СОЭ для расчёта толщин напылённых слоёв Nb на подложке Si

Спектроскопия Отраженных Электронов (СОЭ) – методика, появившаяся в 80-е годы прошлого века [106, 107]. Для экспериментальной реализации СОЭ анализа не требуется уникальной аппаратуры, поскольку для осуществления послойного анализа с разрешением порядка 1 нм достаточно измерений спектров отраженных электронов с энергетическим разрешением $\Delta E/E \approx 1\%$. Т.к. расшифровка спектров ведется в приближении широкого зондирующего пучка, когда выполняется условие независимости результата от координаты на поверхности мишени, то определяющую роль играет настройка эксперимента на максимум регистрируемого сигнала. Указанная настройка должна вестись, когда энергоанализатор фиксирует упруго отраженные электроны, электроны с минимальной потерей энергии, которые формируют упругий пик. Подобная настройка в случае, когда зондирование выполняется пушкой, формирующей на мишени пятно порядка нескольких миллиметров, наиболее адекватна модели широкого пучка – модели, в рамках которой ведётся теоретическое описание.

Глубина зондирования образцов в СОЭ определяется величиной транспортного пробега l_{tr} , а не средней длиной пробега между неупругими соударениями l_{in} как в рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [13] или спектроскопии пиков упруго отраженных электронов [94]. Поскольку транспортный пробег электрона растет с ростом энергии зондирующего пучка примерно пропорционально квадрату энергии, то, например, для кремниевой мишени для энергии 8 кэВ глу-

бина зондирования составляет ~ 440 нм, для энергии 16 кэВ глубина зондирования возрастет до 1,490 мкм, для Nb в тех же условиях: 70 нм и 208 нм.

Наряду с анализом мишеней, в которых имеется резкая граница между слоями (см. [108, 17]), метод СОЭ весьма эффективен в случаях, когда, например, легирующий компонент имеет неравномерный профиль в матрице основного материала. Примером тому является определение методом СОЭ профиля азота, имплантированного в ниобий [109]. В данном параграфе целью является развитие методов расшифровки спектров СОЭ на основе современных подходов к интерпретации спектров отраженных электронов [50].

Принимается, что известны следующие величины: R_2 – дважды дифференциальная функция отражения от исходной мишени 2, на которую «наносится» слой материала 1 толщиной d ; r_1 , t_1 – дважды дифференциальные функции отражения и пропускания слоями материала 1, наносимого на мишень 2. Тогда в соответствии с рис. 1.8 функция отражения от слоистой мишени определяется выражением

$$R_{12} = r_1(d) + t_1(d) \otimes R_2 \otimes t_1(d). \quad (4.3)$$

Символ $\otimes$ означает интегрирование по угловым и энергетическим переменным. Если выписать уравнение (4.3) для однородного образца, целиком сделанного из материала 1, то получим формулу

$$R_1 = r_1(d) + t_1(d) \otimes R_1 \otimes t_1(d). \quad (4.4)$$

Определив $r_1(d)$ из формулы (4.4) и подставив полученное выражение в (4.3), получим выражение, которое определяет спектр неоднородной мишени через функции отражения от полубесконечных мишеней (в формулах обозначены большой буквой R). Функции отражения от полубесконечных мишеней намного более качественно экспериментально определены

$$R_{12} = R_1(d) + t_1(d) \otimes (R_2 - R_1) \otimes t_1(d). \quad (4.5)$$

Значительное упрощение функции $t_1(d, \Delta, \mu_0, \mu', \varphi')$ возможно в ситуации, когда толщина слоя 1 много меньше транспортного пробега $d \ll l_{tr}$, тогда допустимо представление

$$t_1(d, \Delta, \mu_0, \mu', \varphi_0, \varphi') = t_L(d/\mu_0, \Delta) \delta(\mu_0 - \mu') \delta(\varphi_0 - \varphi'), \quad (4.6)$$

где t_L – это функция Ландау [90], определяемая дифференциальным сечением неупругого рассеяния для материала данного слоя 1. Проблемой, влияющей на качество расчетных результатов, является отсутствие надежных данных о дифференциальных сечениях неупругого рассеяния в твердых телах. Приближение (4.6) носит название «прямо-вперед» или Straight-Line Approximation (SLA). Нарушается условие (4.6) при энергиях порядка килоэлектронвольт и толщинах слоя в несколько нанометров [110]. В условиях, описанных в работе [110], необходим учёт процесса упругого рассеяния, который приводит к тому, что пробег равный $d \left(\frac{1}{\mu_0} + \frac{1}{\mu} \right)$ в SLA ситуации в реальности является минимальным из возможных, но не является наиболее вероятным. Решать задачу в условиях $d \approx l_{tr}$ необходимо на основе формулы (4.3), где функция пропускания на-

ходится на основе последовательного решения уравнений Чандрасекара [111]. Возможен подход, основанный на SLA с использованием корректирующих коэффициентов определяемых отношением d/l_{tr} .

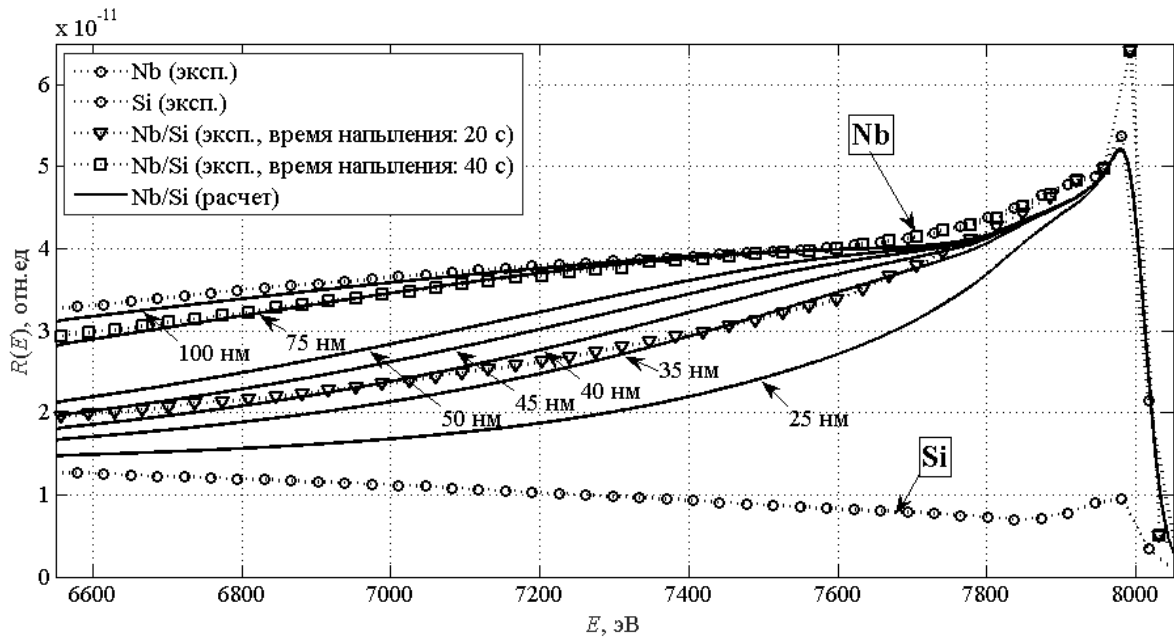


Рисунок 4.8 — Энергетические спектры электронов отражённых от однородных мишеней Nb, Si и от неоднородных мишеней Nb/Si. Начальная энергия электронов $E_0 = 8$ кэВ.

Экспериментальные данные – [108]. Расчёт – по формулам (2.4), (4.3).

Многослойные мишени Nb/Si создавались на установке L560 фирмы Leybold. Использовалась подложка Si{100} марки КЭФ-4.5. Подложка промывалась в хромпике при 90°C 1 час, после этого ополаскивалась в проточной деионизованной воде. Чистка подложки в установке выполнялась радиочастотным тлеющим разрядом аргона при давлении $5 \cdot 10^2$ Па в течение 150 с. Затем проводилась откачка до $2,4 \cdot 10^{-2}$ Па с последующим напылением Nb.

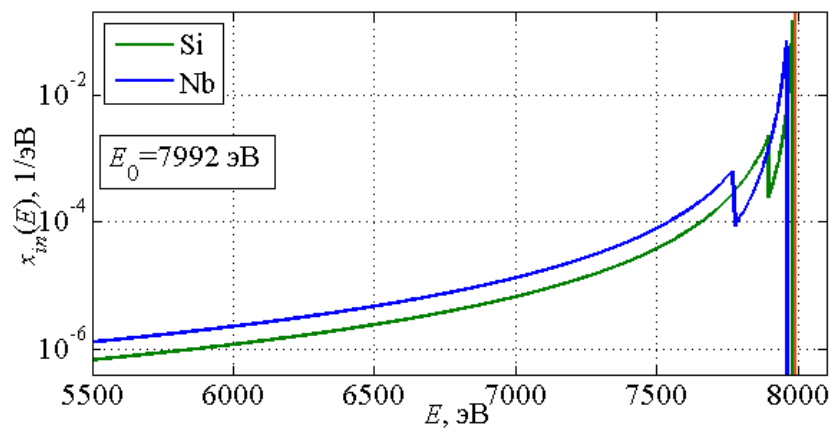


Рисунок 4.9 — Восстановленные эффективные дифференциальные сечения неупругого рассеяния для Nb и Si при $E_0 \approx 8$ кэВ

В настоящей работе реализован подход, в котором спектры мишеней с напыленным слоем Nb на подложке из Si (Nb/Si) находятся как на основе последовательного подхода, так и на основе

модифицированного SLA приближения. Отметим, что использование формулы (4.3), в которой все функции находится на основе последовательного решения уравнений Чандрасекара, представляет весьма трудоемкую процедуру, для реализации которой требуется затраты времени, составляющие десятки минут.

На рис. 4.8 представлены экспериментальные и расчётные энергетические спектры электронов, отраженных от мишеней Nb/Si, в которых толщины напылённых слоев Nb относятся как 1 : 2 : 3. Наиболее качественное согласие с экспериментами имеют расчётные спектры, в которых толщины слоёв Nb составляют 40 нм и 75 нм. Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с данными о толщинах, представленными в работе [108].

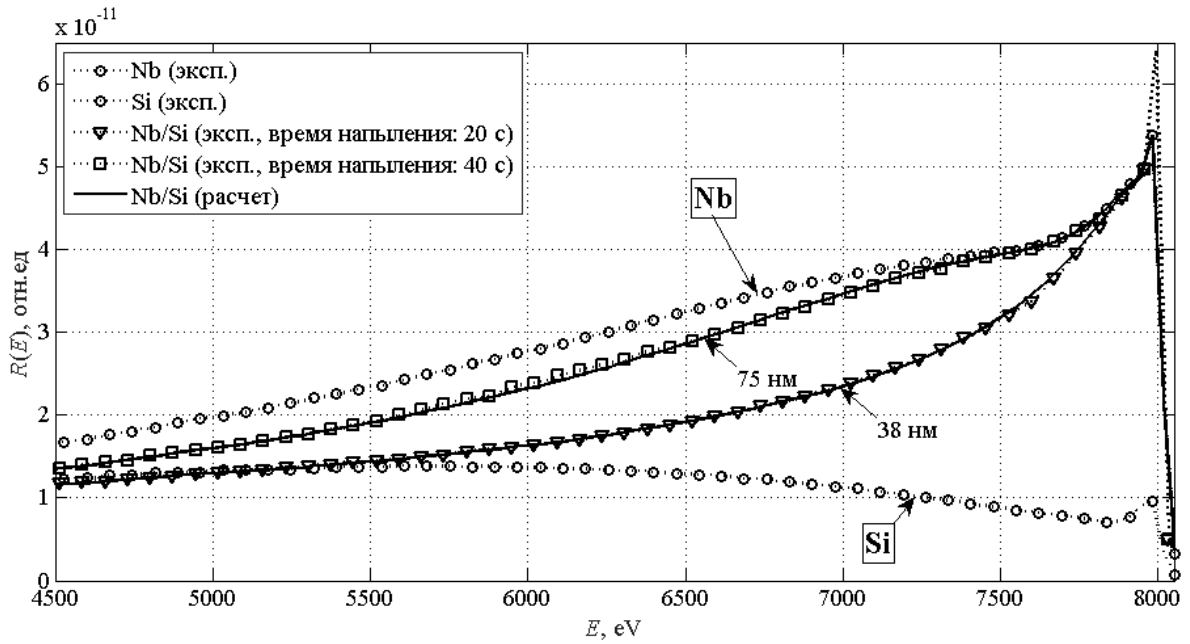


Рисунок 4.10 — Энергетические спектры электронов отражённых от однородных мишеней Nb, Si и от неоднородных мишеней Nb/Si. Начальная энергия электронов $E_0 = 8$ кэВ.

Экспериментальные данные – [108]. Расчёт – по формулам (4.5), (4.7).

На рис. 4.10 представлены энергетические спектры электронов с энергией 8 кэВ отраженных от мишеней Nb, Si, Nb/Si. Расчетные спектры на рис. 4.10 определены на основе формулы (4.5), в которой функция пропускания $t_1(d_{\text{Nb}}, E_0 - E_1, \Omega_0, \Omega_1)$, определена в SLA (4.6). Поскольку для энергии 8 кэВ толщина слоя Nb соизмерима с величиной транспортного побега электронов $l_{tr\text{Nb}}$, необходимо ввести поправку $k_T(d_{\text{Nb}})$, учитывающую отражение и поглощение электронов, взаимодействующих со слоем Nb:

$$t_{SLA\text{Nb}}(d_{\text{Nb}}, E_0 - E_1, \Omega_0, \Omega_1) = k_T(d_{\text{Nb}}) t_1(d_{\text{Nb}}, E_0 - E_1) \delta(\Omega_0 - \Omega). \quad (4.7)$$

Отметим, что

$$k_T(d_{\text{Nb}}) = \begin{cases} 1, & d_{\text{Nb}} \ll l_{tr\text{Nb}}; \\ 0, & d_{\text{Nb}} \geq 2l_{tr\text{Nb}}. \end{cases} \quad (4.8)$$

Величина $2l_{trNb}$ указана согласно пионерским работам [32, 112]. В реальности этот коэффициент может незначительно, но отличаться от цифры 2. Более качественное согласие экспериментальных данных и расчётов на рис. 4.10, чем на рис. 4.8 следует из того, что все спектры на рис. 4.8 вычислялись из «первых принципов» (см. работу [50]), для получения спектров неодородных мишеней на рис. 4.10 вычислялась только функция пропускания (4.7), в основе которой лежит функция Ландау [90]. В нашей ситуации, благодаря формуле (4.8), мы не смогли определить толщину слоя с самым длительным временем напыления (60 сек), поскольку различие спектров чистого Nb и слоя Nb, напыленного на подложку Si, лежат в пределах погрешности эксперимента, толщина слоя Nb составляла примерно $2l_{trNb}$ и весь поток электронов отражался от слоя Nb не проникая в Si. Для анализа данного слоя перейдем к экспериментальным данным, полученным при энергии зондирующего пучка электронов 16 кэВ (рис. 4.11).

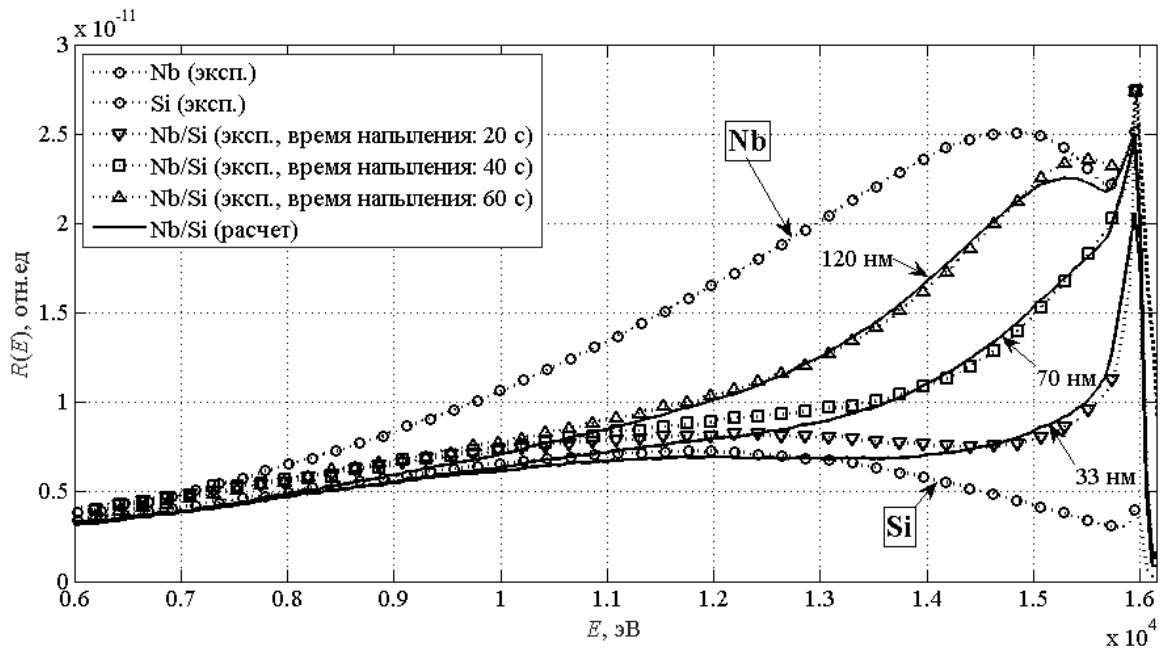


Рисунок 4.11 — Энергетические спектры электронов отражённых от однородных мишеней Nb, Si и от неоднородных мишеней Nb/Si. Начальная энергия электронов $E_0 = 16$ кэВ.

Экспериментальные данные – [108]. Расчёт – по формулам (4.5), (4.7).

Увеличение энергии электронного зонда от 8 до 16 кэВ позволило расширить предельную глубину анализа мишеней в 4 раза. Наблюдается заметное отличие в спектрах полубесконечного Nb и слоя Nb толщиной 120 нм на Si. Различия в указанных спектрах при энергии 8 кэВ не наблюдалось, поскольку толщина слоя более чем в полтора раза превышала транспортный пробег и слой Nb при 8 кэВ воспринимался как полубесконечная мишень. Результаты расчётов представлены в табл. 4.1. Коэффициент k_T в уравнении (4.7) можно обобщить, как функцию от длины пробега электронов u в слое Nb, выраженной в l_{tr} , т.е. от

$$\frac{u}{l_{tr}} = d_{Nb} \left(\frac{1}{\mu_0} + \frac{1}{\mu} \right) \frac{1}{l_{tr}} \quad (4.9)$$

Данная функция для коэффициента k_T представлена на рис. 4.12.

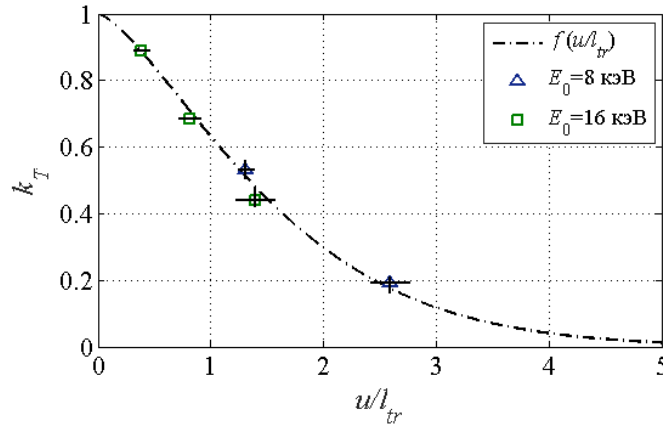


Рисунок 4.12 — Зависимость коэффициента k_T в формуле (4.7) от пробега электронов в слое Nb (аппроксимация).

Таблица 4.1 — Толщины слоёв Nb на Si, полученные различными подходами

Время напыления Nb на подложку Si, сек	Толщина слоя Nb на подложке Si, нм		
	расчёт по формулам (2.4), (4.3)		расчёт по формулам (4.5), (4.7)
	$E_0 = 8$ кэВ ($l_{tr Nb} = 70$ нм)	$E_0 = 8$ кэВ ($l_{tr Nb} = 70$ нм)	$E_0 = 16$ кэВ ($l_{tr Nb} = 208$ нм)
20	40 ± 5	38 ± 2	33 ± 6
40	75 ± 5	75 ± 5	70 ± 8
60	—	—	120 ± 15

4.4 Основные результаты и выводы главы 4

Количественный анализ состава твёрдых веществ может быть выполнен с применением спектроскопии пиков упруго отражённых электронов [16, 57]. Интенсивность пиков упруго отражённых электронов зависит от профиля концентрации элемента по глубине [66]. Предложен метод удаления фона, образованного неупруго рассеянными электронами. Данный метод основан на совместной интерпретации спектров ХПЭ и РФЭС с использованием практически одинаковых сечений. Анализ образца выполнялся в два этапа. На первом этапе восстанавливаются дифференциальные сечения неупругого рассеяния электронов для конкретного образца из спектра РФЭС, а на втором этапе полученные сечения используются для удаления сигнала многократно неупруго рассеянных электронов из спектров ХПЭ, чтобы корректно определить сигнал истинно упруго рассеянных электронов (сигнала СПУЭ).

Получено хорошее соответствие между экспериментальными и расчётными спектрами с использованием решения системы уравнений (2.6), (2.10). Отсюда можно заключить, что физическая модель, использованная для вывода этих уравнений, верна. В частности, существуют споры относительно потерь энергии фотоэлектронов из-за так называемых «собственных плазменных возбуждений». Показано, что все расчёты энергетических спектров были выполнены без учёта «собственных плазменных возбуждений», в то время как все физически значимые процессы, такие как ионизация, возбуждение плазмонов и упругие столкновения, рассматриваются одинаково

как для ХПЭ, так и для РФЭС. Представленный метод восстановления $x_{in}(\Delta)$, сопровождаемый численными инструментами для расчёта спектров ХПЭ, приводит к последовательному анализу упругих пиков. В отличие от нескольких методов, описанных в [113], предложенные методы могут быть реализованы с использованием только одной экспериментальной установки с возможностями ХПЭ и РФЭС.

На примере нескольких образцов SiO_x/Si , Au/Si показана возможность применения методики, заключающейся в расчёте спектра с учётом многократных упругих и неупругих рассеяний, а также учётом химсдвига в спектрах РФЭС. Размеры толщин слоёв, которые можно определить по спектрам РФЭС, составляют от долей нанометров до примерно 10 нанометров. Использование в качестве источников излучения приборы с большей энергией $E_{h\nu}$ (в том числе и синхротронного излучения) позволит исследовать образцы на большие глубины, чем стандартно используемые источники рентгеновского излучения ($K\alpha$ линии Al и Mg анодов).

Неразрушающий послойный анализ мишеней на основе расшифровки спектра, измеренного в широком интервале потерь энергии, является эффективным инструментом, позволяющим анализировать образцы до глубин порядка величины транспортного пробега. Для реализации метода СОЭ не требуется аппаратура высокого энергетического разрешения, не требователен метод и к вакуумным условиям, вполне достаточно разрежения на уровне 10^{-4} Па. Наибольшей проблемой в реализации метода СОЭ является процедура расшифровки спектров с целью определения послойного состава мишени. В работе энергетический спектр отраженных электронов определяется на основе метода парциальных интенсивностей [47, 114]. Наряду с методикой последовательного решения проблемы формирования энергетических спектров слоисто неоднородными структурами в работе представлен модернизированный метод приближенных вычислений спектра, используемый ранее в работах [115, 110]. Была найдена зависимость коэффициента $k_T(d)$ (см. формулы (4.7), (4.8)), учитывающего поглощение и отражение электронов в материале покрытия, от безразмерного пробега электронов в слое, выраженного в l_{tr} .

Заключение

Проведенные в рамках диссертационной работы исследования позволяют сделать следующие основные выводы:

- Выполнены расчёты спектров характеристических потерь энергии отражёнными и прошедшими слой электронами, спектров рентгеновской фотоэлектронной и Оже-электронной (при рентгеновском зондировании) эмиссии в широком интервале потерь энергии электронами, полученных при различных энергиях зондирования образцов и геометриях экспериментов для чистых элементов (бериллия, алюминия, магния, кремния, ниобия, вольфрама), для углеводородных соединений, а также для слоисто неоднородных структур SiO_x/Si , Au/Si , Nb/Si . Показано, что используемый подход позволяет с высокой точностью определять компонентный и послойный состав исследуемых образцов.
- Реализована методика решения обратной задачи по восстановлению дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов в твёрдых телах из экспериментальных данных. Она базируется на многократном решении прямой задачи и сравнении расчётного и экспериментального спектров. Предложенная методика позволяет учитывать различные законы потерь энергии электронами как в однородном удалённом от поверхности массиве мишени, так и в приповерхностных слоях.
- Исследована динамика дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов в алюминии в диапазоне начальных энергий электронов от 0,5 до 120 кэВ и в ниобии – от 1 до 40 кэВ.
- На примере бериллия, алюминия, магния, кремния, ниобия и вольфрама показано, что при описании рентгеновских фотоэлектронных спектров не требуется введение дополнительных механизмов потерь энергии, помимо процессов ионизации и возбуждения плазменных колебаний.
- Установлено, что применение единого подхода описания энергетических и угловых распределений электронов допускает использование экспериментальных спектров не только характеристических потерь энергии электронами, но и рентгеновской фотоэлектронной эмиссии для получения информации о характеристиках неупругого рассеяния электронов в твёрдом теле. Впервые продемонстрирована возможность восстановления дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов из рентгеновских фотоэлектронных спектров на примере бериллия и вольфрама. Надёжность получаемых данных повышается, если использовать одновременно набор электронных спектров, получаемых при взаимодействии как электронов, так и рентгеновского излучения с анализируемым образцом и при различных углах зондирования и визирования.
- Предложена методика обработки данных спектроскопии пиков упруго отражённых электронов с учётом сигнала, образованного неупруго рассеянными электронами, рассчитанного путём последовательного решения прямой задачи, для получения количественной характеристики. Методика заключается в последовательном восстановлении дифферен-

циальных сечений неупругого рассеяния электронов из спектров рентгеновской фотоэлектронной эмиссии и дальнейшем их использовании для учёта сигнала многократного неупругого рассеяния. Применение методики сделало возможным определить относительную концентрацию водорода в углеводородном образце.

- Разработан метод определения толщин нанопокровов, использующий единый подход к описанию электронных спектров, по экспериментально измеренным сигналам отражённых электронов в широком интервале потерь энергии. Использование данного метода позволило определить толщины слоёв ниобия, напылённых на подложку из кремния.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Афанасьев В.П., Капля П.С., Головина О.Ю., Грязев А.С. Расшифровка спектров РФЭС с последовательным учетом влияния процессов многократного упругого и неупругого рассеяния // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 2015. — № 1. — С. 68-73. DOI: 10.7868/S0207352815010035
2. Afanas'ev V., Gryazev A. Angular Distribution of XPS Peaks by Layers of a Finite Thickness // *Advanced Materials Research*. — 2015. — V. 1085. — P. 496-501. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1085.496
3. Afanas'ev V.P., Golovina O.Yu., Gryazev A.S., Efremenko D.S., Kaplya P.S. Photoelectron spectra of finite-thickness layers // *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* — 2015. — Vol. 33, No. 3 — P. 03D101. DOI: 10.1116/1.4907228
4. Afanas'ev V.P., Kaplya P.S., Gryazev A.S. Angle-resolved photoelectron spectra of layers of finite thickness // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. — 2015. — Vol. 9, №. 3. — P. 590-598. DOI: 10.1134/S1027451015030179
5. Афанасьев В.П., Капля П.С., Головина О.Ю., Грязев А.С., Андреева Ю.О. Расчёт рентгеновских спектров фотоэлектронов в широком интервале потерь энергии // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 2015. — № 9. — С. 9-14. DOI: 10.7868/S0207352815090048
6. Афанасьев В.П., Грязев А.С., Кузнецова А.В., Ляпунов Н.В. Восстановление дифференциальных сечений неупругого рассеяния электронов из РФЭС и ХПЭ спектров в бериллии и углероде // *Ядерная физика и инжиниринг*. — 2015 — Т. 6, № 9-10. — С. 498-503. DOI: 10.1134/S2079562915050012
7. Афанасьев В.П., Грязев А.С., Капля П.С., Андреева Ю.О., Головина О.Ю. Спектры характеристических потерь энергии ниобия, дифференциальные сечения неупругих потерь энергии и рентгеновские фотоэлектронные спектры с угловым разрешением // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 2016. — № 1. — С. 73-79. DOI: 10.7868/S0207352815120021
8. Afanas'ev V.P., Gryazev A.S., Kaplya P.S., Andreyeva Y.O. Intrinsic Excitation Effect for the Al and Mg Samples XPS Analysis // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. — 2016. — Vol. 10, No. 1. — P. 108-112. DOI: 10.1134/S102745101506004X
9. Афанасьев В.П., Грязев А.С., Ефременко Д.С., Капля П.С., Ляпунов Н.В. Восстановление дифференциальных сечений неупругого рассеяния на основе спектров рентгеновской фотоэлектронной эмиссии // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 2016. — № 9. — С. 27-32. DOI: 10.7868/S0207352816090031
10. Afanas'ev V.P., Gryazev A.S., Efremenko D.S., Kaplya P.S., Ridzel O.Y. Determination of atomic hydrogen in hydrocarbons by means of the reflected electron energy loss spectroscopy

- and the X-ray photoelectron spectroscopy // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2016. — V. 748. — P. 012005. DOI: 10.1088/1742-6596/748/1/012005
11. Afanas'ev V.P., Gryazev A.S., Efremenko D.S., Kaplya P.S. Differential inverse inelastic mean free path and differential surface excitation probability retrieval from electron energy loss spectra // *Vacuum*. — 2017. — V. 136. — P. 146-155. DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.10.021
 12. Афанасьев В.П., Головина О.Ю., Грязев А.С., Капля П.С. Расчёт энергетических спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в широком интервале потерь энергии // *XLIV Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами* — Москва, 2014, С. 87.
 13. Afanas'ev V.P., Golovina O.Yu., Gryazev A.S., Kaplya P.S. Differential Inverse Inelastic Mean Free Pass (DIIMFP) and Differential Surface Excitation Probability (DSEP) Extraction from Electron Energy Loss Spectra (EELS) // *The Tenth International Vacuum Electron Sources Conference (IVESC) and the Second International Conference on Emission Electronics (ICEE)*. — 2014. — P. 1-2. DOI: 10.1109/IVESC.2014.6891928
 14. Афанасьев В.П., Капля П.С., Грязев А.С., Ефременко Д.С., Андреева Ю.О. Восстановление дифференциальных сечений неупругого рассеяния на основе спектров характеристических потерь энергии электронов, спектров рентгеновской фотоэлектронной эмиссии и Оже-спектров // *XXII Международная конференция Взаимодействие ионов с поверхностью* — Москва, 2015, Т. 1, С. 299-302.
 15. Афанасьев В.П., Грязев А.С., Капля П.С., Костановский И.А., Ридзель О.Ю. Количественное определение изотопов водорода в конструкционных материалах на основе спектроскопии пиков упруго отраженных электронов и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *XIX Конференция "Взаимодействие плазмы с поверхностью"* — Москва, 2016, С. 30-33.
 16. Afanas'ev V., Andriyanova Yu., Gryazev A., Kaplya P. Reflected electron spectroscopy for depth profiling // *International Conference "Micro- and Nanoelectronics – 2016": Book of abstracts*, Russia, Zvenigorod, 2016, P. 132.
 17. Afanas'ev V.P., Gryazev A.S., Kaplya P.S., Efremenko D.S., Ridzel O.Yu. Software Tools for Profile Analysis of Multi-Layered Systems by Using the Elastic Peak Electron Spectroscopy // *14th International Baltic Conference on Atomic Layer Deposition (BALD)* — Russia, St. Petersburg, 2016, P. 34-37. DOI: 10.1109/BALD.2016.7886531
 18. Афанасьев В.П., Грязев А.С., Капля П.С., Ридзель О.Ю. Исследование зависимости дифференциального сечения неупругого рассеяния электронов в алюминии в диапазоне энергий 0,5-120 кэВ // *XI Международная научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия»* — Москва, 2016, С. 158-162.
 19. Афанасьев В.П., Андриянова Ю.Н., Грязев А.С., Капля П.С., Федорович С.Д. Определение послойных профилей материалов методами спектроскопии отраженных электронов // *XIV Международная научно-техническая конференция «Быстрозакаленные материалы и покрытия»* — Москва, 2016, С. 167-171.

Список литературы

- 1 Vos M., Went M. Metal interface formation studied by high-energy reflection energy loss spectroscopy and electron Rutherford backscattering // *Surface Science*. — 2007. — Vol. 601, no. 21. — pp. 4862–4872. DOI: [10.1016/j.susc.2007.07.031](https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.07.031).
- 2 Vos M., Marmitt G. G., Grande P. L. A comparison of ERBS spectra of compounds with Monte Carlo simulations // *Surface and Interface Analysis*. — 2016. — Vol. 48, no. 7. — pp. 415–421. DOI: [10.1002/sia.5948](https://doi.org/10.1002/sia.5948).
- 3 Eckstein W. Direct recoil sputtering and secondary ion production // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 1987. — Vol. 27, no. 1. — pp. 78–93. DOI: [10.1016/0168-583X\(87\)90009-7](https://doi.org/10.1016/0168-583X(87)90009-7).
- 4 Inelastic processes in low-energy ion-surface collisions / S. Kasi, H. Kang, C. Sass, J. Rabalais // *Surface Science Reports*. — 1989. — Vol. 10, no. 1-2. — pp. 1–104. DOI: [10.1016/0167-5729\(89\)90005-8](https://doi.org/10.1016/0167-5729(89)90005-8).
- 5 Машикова Е.С., Молчанов В.А. Применение рассеяния ионов для анализа твердых тел. — Москва: Энергоатомиздат, 1995. — С. 176.
- 6 Нефедов В. И., Черепин В. Т. Физические методы исследования поверхности твёрдых тел. — Москва: Наука, 1983. — С. 295.
- 7 Черепин В. Т. Масс-спектрометрия вторичных ионов // *Электронная промышленность*. — 1979. — № 1-2. — С. 17–34.
- 8 Grasserbauer M., Stingeder G. Secondary ion mass spectrometry (SIMS) of silicon // *Vacuum*. — 1989. — Vol. 39, no. 11-12. — pp. 1077–1087. DOI: [10.1016/0042-207X\(89\)91096-8](https://doi.org/10.1016/0042-207X(89)91096-8).
- 9 Rozenak P., Ladna B., Birnbaum H. SIMS study of deuterium distribution in chemically charged aluminum containing oxide layer defects and trapping sites // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2006. — Vol. 415, no. 1-2. — pp. 134–142. DOI: [10.1016/j.jallcom.2005.08.031](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.08.031).
- 10 Гомоюнова М.В. Электронная спектроскопия поверхности твердого тела // *Успехи физических наук*. — 1982. — Т. 136, № 1. — С. 105–148.
- 11 Смирнов Б.М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. — Москва: Атомиздат, 1968. — С. 364.
- 12 Взаимодействие атомных частиц с твёрдым телом / Ю.В. Мартыненко, А.И. Рязанов, О.Б. Фирсов, Ю.Н. Явлинский // *Вопросы теории плазмы. Выпуск 12 / под ред. М.А. Леонтович, Б.Б. Кадомцев*. — Москва: Энергоиздат, 1982. — С. 205–267.

- 13 Hofmann S. Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science. — Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. — Vol. 49 of *Springer Series in Surface Sciences*. — P. 528. DOI: [10.1007/978-3-642-27381-0](https://doi.org/10.1007/978-3-642-27381-0).
- 14 Went M. R., Vos M. Electron Rutherford back-scattering case study: oxidation and ion implantation of aluminium foil // *Surface and Interface Analysis*. — 2007. — Vol. 39, no. 11. — pp. 871–876. DOI: [10.1002/sia.2603](https://doi.org/10.1002/sia.2603).
- 15 Boersch H., Wolter R., Schoenebeck H. Elastische Energieverluste kristallgestreuter Elektronen // *Zeitschrift für Physik*. — 1967. — Vol. 199, no. 1. — pp. 124–134. DOI: [10.1007/BF01326021](https://doi.org/10.1007/BF01326021).
- 16 Vos M. Detection of hydrogen by electron Rutherford backscattering // *Ultramicroscopy*. — 2002. — Vol. 92, no. 3-4. — pp. 143–149. DOI: [10.1016/S0304-3991\(02\)00127-4](https://doi.org/10.1016/S0304-3991(02)00127-4).
- 17 Rau E. I., Reimer L. Fundamental problems of imaging subsurface structures in the backscattered electron mode in scanning electron microscopy // *Scanning*. — 2001. — Vol. 23, no. 4. — pp. 235–240. DOI: [10.1002/sca.4950230403](https://doi.org/10.1002/sca.4950230403).
- 18 Определение толщин ультратонких поверхностных пленок в наноструктурах по энергетическим спектрам отраженных электронов / С. Ю. Купреенко, Н. А. Орликовский, Э. И. Рау и др. // *Журнал технической физики*. — 2015. — Т. 85, № 10. — С. 101–104.
- 19 Afanas'ev V. P., Naujoks D. Backscattering of fast electrons // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. — 1991. — Vol. 83, no. 1. — pp. 65–69. DOI: [10.1007/BF01314398](https://doi.org/10.1007/BF01314398).
- 20 Powell C., Jablonski A. Progress in quantitative surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy: Current status and perspectives // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. — 2010. — Vol. 178-179, no. C. — pp. 331–346. DOI: [10.1016/j.elspec.2009.05.004](https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.05.004).
- 21 Tougaard S. Energy loss in XPS: Fundamental processes and applications for quantification, non-destructive depth profiling and 3D imaging // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. — 2010. — Vol. 178-179. — pp. 128–153. DOI: [10.1016/j.elspec.2009.08.005](https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.08.005).
- 22 Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. — Москва: Наука, 1986. — С. 288.
- 23 Амбарцумян В. А. К задаче о диффузном отражении света // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 1943. — Т. 11, № 9-10. — С. 323–334.
- 24 Чандрасекар С. Перенос лучистой энергии. — Москва: Иностранная Литература, 1953. — С. 431.
- 25 Henke B. L. Ultrasoft-X-Ray Reflection, Refraction, and Production of Photoelectrons (100-1000-eV Region) // *Physical Review A*. — 1972. — Vol. 6, no. 1. — pp. 94–104. DOI: [10.1103/PhysRevA.6.94](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.6.94).

- 26 Surface analysis and angular distributions in X-ray photoelectron spectroscopy / C. Fadley, R. Baird, W. Siekhaus et al. // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. — 1974. — Vol. 4, no. 2. — pp. 93–137. DOI: [10.1016/0368-2048\(74\)90001-2](https://doi.org/10.1016/0368-2048(74)90001-2).
- 27 Effects of Elastic and Inelastic Electron Scattering on Quantitative Surface Analysis by AES and XPS / C. Powell, A. Jablonski, S. Tanuma, D. Penn // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. — 1994. — Vol. 68. — pp. 605–616.
- 28 *Jablonski A., Powell C. J.* Elastic-electron-scattering effects on angular distributions in x-ray-photoelectron spectroscopy // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 50, no. 7. — pp. 4739–4748. DOI: [10.1103/PhysRevB.50.4739](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.4739).
- 29 Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности / под ред. В.И. Раховский. — Мир изд. — Москва: Мир, 1989. — С. 564.
- 30 *Afanas'ev V. P., Efremenko D. S., Kaplya P. S.* Analytical and numerical methods for computing electron partial intensities in the case of multilayer systems // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. — 2016. — Vol. 210. — pp. 16–29. DOI: [10.1016/j.elspec.2016.04.006](https://doi.org/10.1016/j.elspec.2016.04.006).
- 31 *Shirley D. A.* High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold // *Physical Review B*. — 1972. — Vol. 5, no. 12. — pp. 4709–4714. DOI: [10.1103/PhysRevB.5.4709](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709).
- 32 *Tougaard S.* Quantitative analysis of the inelastic background in surface electron spectroscopy // *Surface and Interface Analysis*. — 1988. — Vol. 11, no. 9. — pp. 453–472. DOI: [10.1002/sia.740110902](https://doi.org/10.1002/sia.740110902).
- 33 *Tougaard S.* Universality Classes of Inelastic Electron Scattering Cross-sections // *Surface and Interface Analysis*. — 1997. — Vol. 25, no. November 1996. — pp. 137–154. DOI: [10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199703\)25:3<137::AID-SIA230>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199703)25:3<137::AID-SIA230>3.0.CO;2-L).
- 34 *Margaritondo G.* Photoelectron spectromicroscopy and spectronanoscropy at synchrotrons: Growing impact on life sciences and materials science // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. — 2010. — Vol. 178-179. — pp. 273–291. DOI: [10.1016/j.elspec.2009.05.007](https://doi.org/10.1016/j.elspec.2009.05.007).
- 35 *Gunter P., Gijzeman O., Niemantsverdriet J.* Surface roughness effects in quantitative XPS: magic angle for determining overlayer thickness // *Applied Surface Science*. — 1997. — Vol. 115, no. 4. — DOI: [10.1016/S0169-4332\(97\)00007-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00007-X).
- 36 *Reilman R. F., Msezane A., Manson S. T.* Relative intensities in photoelectron spectroscopy of atoms and molecules // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. — 1976. — Vol. 8, no. 5. — pp. 389–394. DOI: [10.1016/0368-2048\(76\)80025-4](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80025-4).
- 37 *Wertheim G. K.* Shape of core-electron photoemission spectra from metals // *Physical Review B*. — 1982. — Vol. 25, no. 3. — pp. 1987–1989. DOI: [10.1103/PhysRevB.25.1987](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.1987).

- 38 Influence of multiple elastic scattering on the shape of the elastically scattered electron peak / V. P. Afanas'ev, M. V. Afanas'ev, A. V. Lubenchenko et al. // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. — 2010. — Vol. 177, no. 1. — pp. 35–41. DOI: [10.1016/j.elspec.2010.01.002](https://doi.org/10.1016/j.elspec.2010.01.002).
- 39 Doniach S., Sunjic M. Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. — 1970. — Vol. 3, no. 2. — pp. 285–291.
- 40 Tougaard S., Chorkendorff I. Differential inelastic electron scattering cross sections from experimental reflection electron-energy-loss spectra: Application to background removal in electron spectroscopy // *Physical Review B*. — 1987. — Vol. 35, no. 13. — pp. 6570–6577. DOI: [10.1103/PhysRevB.35.6570](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.6570).
- 41 Vos M. Extracting detailed information from reflection electron energy loss spectra // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. — 2013. — Vol. 191. — pp. 65–70. DOI: [10.1016/j.elspec.2013.10.007](https://doi.org/10.1016/j.elspec.2013.10.007).
- 42 Werner W. S. M. Differential surface and volume excitation probability of medium-energy electrons in solids // *Physical Review B*. — 2006. — Vol. 74, no. 7. — P. 075421. DOI: [10.1103/PhysRevB.74.075421](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.075421).
- 43 Афанасьев В.П., Ефременко Д.С., Лубенченко А.В. Прямое Численное Восстановление Сечений Неупругого Рассеяния Из Спектров REELS И ISS // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 2011. — Т. 4. — С. 77–84.
- 44 Raether H. Excitation of Plasmons and Interband Transitions by Electrons. — Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1980. — Vol. 88 of *Springer Tracts in Modern Physics* 88. DOI: [10.1007/BFb0045951](https://doi.org/10.1007/BFb0045951).
- 45 Straggling and plasmon excitation in the energy loss spectra of electrons transmitted through carbon / J. Ashley, J. Cowan, R. Ritchie et al. // *Thin Solid Films*. — 1979. — Vol. 60, no. 3. — pp. 361–370. DOI: [10.1016/0040-6090\(79\)90082-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(79)90082-8).
- 46 de la Cruz W., Yubero F. Electron inelastic mean free paths: influence of the modelling energy-loss function // *Surface and Interface Analysis*. — 2007. — Vol. 39, no. 5. — pp. 460–463. DOI: [10.1002/sia.2545](https://doi.org/10.1002/sia.2545).
- 47 Kilovolt electron backscattering / V. P. Afanas'ev, S. D. Fedorovich, A. V. Lubenchenko et al. // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. — 1994. — Vol. 96, no. 2. — pp. 253–259. DOI: [10.1007/BF01313291](https://doi.org/10.1007/BF01313291).
- 48 Соболев В. В. Рассеяние света в атмосферах планет. — Москва: Наука, 1972. — С. 336.
- 49 Modern methods of transfer theory used for solution of signal identification problems of XPS / V. Afanas'ev, P. Kaplya, A. Lubenchenko, O. Lubenchenko // *Vacuum*. — 2014. — Vol. 105. — pp. 96–101. DOI: [10.1016/j.vacuum.2014.01.010](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.01.010).

- 50 Афанасьев В. П., Капля П. С. Теория формирования энергетических спектров отраженных заряженных частиц // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 2015. — № 7. — С. 66–71. DOI: [10.7868/S0207352815040034](https://doi.org/10.7868/S0207352815040034).
- 51 Differential inverse inelastic mean free path and differential surface excitation probability retrieval from electron energy loss spectra / V. P. Afanas'ev, A. S. Gryazev, D. S. Efremenko, P. S. Kaplya // *Vacuum*. — 2017. — Vol. 136. — pp. 146–155. DOI: [10.1016/j.vacuum.2016.10.021](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.10.021).
- 52 Trzhaskovskaya M., Nefedov V., Yarzhemsky V. Photoelectron angular distribution parameters for elements Z=1 to Z=54 in the photoelectron energy range 100–5000 eV // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. — 2001. — Vol. 77, no. 1. — pp. 97–159. DOI: [10.1006/adnd.2000.0849](https://doi.org/10.1006/adnd.2000.0849).
- 53 Trzhaskovskaya M., Nefedov V., Yarzhemsky V. Photoelectron angular distribution parameters for elements Z=55 to Z=100 in the photoelectron energy range 100–5000 eV // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. — 2002. — Vol. 82, no. 2. — pp. 257–311. DOI: [10.1006/adnd.2002.0886](https://doi.org/10.1006/adnd.2002.0886).
- 54 Jablonski A., Salvat F., Powell C. NIST Electron Elastic-Scattering Cross-Section Database. Version 3.2. — Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 2010.
- 55 Tanuma S., Powell C. J., Penn D. R. Calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPs) VII. Reliability of the TPP-2M IMFP predictive equation // *Surface and Interface Analysis*. — 2003. — Vol. 35, no. 3. — pp. 268–275. DOI: [10.1002/sia.1526](https://doi.org/10.1002/sia.1526).
- 56 Tanuma S., Powell C. J., Penn D. R. Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range // *Surface and Interface Analysis*. — 2011. — Vol. 43, no. 3. — pp. 689–713. DOI: [10.1002/sia.3522](https://doi.org/10.1002/sia.3522).
- 57 Afanas'ev V. P., Efremenko D. S., Lubenchenko A. V. On the application of the invariant embedding method and the radiative transfer equation codes for surface state analysis // *Light Scattering Reviews* 8. — Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013. — pp. 363–423.
- 58 A family of BDF algorithms for solving Differential Matrix Riccati Equations using adaptive techniques / J. Peinado, J. Ibañez, V. Hernández, E. Arias // *Procedia Computer Science*. — 2010. — Vol. 1, no. 1. — pp. 2569–2577. DOI: [10.1016/j.procs.2010.04.290](https://doi.org/10.1016/j.procs.2010.04.290).
- 59 Фотоэлектронная Эмиссия Для Слоев Конечной Толщины / В.П. Афанасьев, Д.С. Ефременко, Д.А. Иванов и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 2013. — № 4. — С. 93–98. DOI: [10.7868/S0207352813040033](https://doi.org/10.7868/S0207352813040033).
- 60 Salvat F., Jablonski A., Powell C. J. ELSEPA—Dirac partial-wave calculation of elastic scattering of electrons and positrons by atoms, positive ions and molecules // *Computer Physics Communications*. — 2005. — Vol. 165, no. 2. — pp. 157–190. DOI: [10.1016/j.cpc.2004.09.006](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2004.09.006).
- 61 Tougaard S. Surface nanostructure determination by x-ray photoemission spectroscopy peak shape analysis // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 1996. — Vol. 14, no. 3. — pp. 1415–1423. DOI: [10.1116/1.579963](https://doi.org/10.1116/1.579963).

- 62 *Chandrasekhar S.* Radiative transfer. — New York: Dover Publications, Inc., 1960. — P. 393.
- 63 *Ritchie R. H.* Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films // *Physical Review*. — 1957. — Vol. 106, no. 5. — pp. 874–881. DOI: [10.1103/PhysRev.106.874](https://doi.org/10.1103/PhysRev.106.874).
- 64 Study of AlNb interface by spectroscopy of reflected electrons / V. P. Afanas'ev, A. V. Lubenchenko, M. V. Lukashevsky et al. // *Journal of Applied Physics*. — 2007. — Vol. 101, no. 6. — P. 064912. DOI: [10.1063/1.2716385](https://doi.org/10.1063/1.2716385).
- 65 *Tougaard S., Kraaer J.* Inelastic-electron-scattering cross sections for Si, Cu, Ag, Au, Ti, Fe, and Pd // *Phys. Rev. B*. — 1991. — Vol. 43, no. 2. — pp. 1651–1661. DOI: [10.1103/PhysRevB.43.1651](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1651).
- 66 Восстановление сечений неупругого рассеяния из энергетических спектров отраженных атомных частиц / В.П. Афанасьев, Д.С. Ефременко, А.В. Лубенченко и др. // *Известия РАН. Серия Физическая*. — 2010. — Т. 74, № 2. — С. 189–193.
- 67 *Афанасьев В.П., Лубенченко А.В., Стрижов А.В.* О количественной интерпретации результатов спектроскопии характеристических потерь энергии электронов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 1999. — № 8. — С. 16–23.
- 68 Расшифровка спектров РФЭС с последовательным учетом влияния процессов многократного упругого и неупругого рассеяния / В. П. Афанасьев, П. С. Капля, О. Ю. Головина, А. С. Грязев // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 2015. — № 1. — С. 68–73. DOI: [10.7868/S0207352815010035](https://doi.org/10.7868/S0207352815010035).
- 69 Спектры характеристических потерь энергии ниобия, дифференциальные сечения неупругих потерь энергии и рентгеновские фотоэлектронные спектры с угловым разрешением / В. П. Афанасьев, А. С. Грязев, П. С. Капля и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 2016. — № 1. — С. 73–79. DOI: [10.7868/S0207352815120021](https://doi.org/10.7868/S0207352815120021).
- 70 *Аккерман А.Ф.* Моделирование траекторий заряженных частиц в веществе. — Москва: Энергоатомиздат, 1991. — С. 200.
- 71 *Afanas'ev V., Lubenchenko A., Gubkin M.* Quantitative interpretation of EELS and REELS spectra // *The European Physical Journal B - Condensed Matter*. — 2004. — Vol. 37, no. 1. — pp. 117–125. DOI: [10.1140/epjb/e2004-00036-x](https://doi.org/10.1140/epjb/e2004-00036-x).
- 72 *Пайнс Д.* Элементарные возбуждения в твердых телах. — Москва: Издательство МИР, 1965. — С. 383.
- 73 *Пайнс Д., Нозьер Ф.* Теория квантовых жидкостей. — Москва: Издательство МИР, 1967. — С. 384.
- 74 *Werner W. S. M.* Electron transport in solids for quantitative surface analysis // *Surface and Interface Analysis*. — 2001. — Vol. 31, no. 3. — pp. 141–176. DOI: [10.1002/sia.973](https://doi.org/10.1002/sia.973).

- 75 van Attekum P. M. T. M., Trooster J. M. Bulk- and surface-plasmon-loss intensities in photoelectron, Auger, and electron-energy-loss spectra of Mg metal // *Physical Review B*. — 1979. — Vol. 20, no. 6. — pp. 2335–2340. DOI: [10.1103/PhysRevB.20.2335](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.2335).
- 76 Werner W. S. M., Glantschnig K., Ambrosch-Draxl C. Optical Constants and Inelastic Electron-Scattering Data for 17 Elemental Metals // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. — 2009. — Vol. 38, no. 4. — P. 1013. DOI: [10.1063/1.3243762](https://doi.org/10.1063/1.3243762).
- 77 Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data / J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol, K. Bomben. — Eden Prairie, Minnesota, USA: Physical Electronics Inc., 1992. — P. 261.
- 78 Пронин В.П. Упругое и неупругое взаимодействие электронов средних энергий с поверхностью твердого тела: Дисс. ... докт. физ.-матем. наук / РГПУ им. А.И. Герцена (Санкт-Петербург). — 2014.
- 79 Egerton R. F., Wang Z. L. Plural-scattering deconvolution of electron energy-loss spectra recorded with an angle-limiting aperture // *Ultramicroscopy*. — 1990. — Vol. 32, no. 2. — pp. 137–147. DOI: [10.1016/0304-3991\(90\)90032-H](https://doi.org/10.1016/0304-3991(90)90032-H).
- 80 Surface excitation probability of medium energy electrons in metals and semiconductors / W. S. Werner, W. Smekal, C. Tomastik, H. Störi // *Surface Science*. — 2001. — Vol. 486, no. 3. — pp. L461–L466. DOI: [10.1016/S0039-6028\(01\)01091-3](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01091-3).
- 81 Жарников М.В., Горобченко В.Д., Серпученко И.Л. Поляризация электронов ионных остовов и плазменные возбуждения в переходных металлах // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 1987. — Т. 92, № 1. — С. 228–237.
- 82 Yubero F., Tougaard S. Quantification of plasmon excitations in core-level photoemission // *Physical Review B*. — 2005. — Vol. 71, no. 4. — P. 045414. DOI: [10.1103/PhysRevB.71.045414](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.045414).
- 83 Vos M., Went M. R. Elastic electron scattering from hydrogen molecules at high-momentum transfer // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. — 2009. — Vol. 42, no. 6. — P. 065204. DOI: [10.1088/0953-4075/42/6/065204](https://doi.org/10.1088/0953-4075/42/6/065204).
- 84 Hydrocarbon isotope detection by elastic peak electron spectroscopy / I. A. Kostanovskiy, V. P. Afanas'ev, D. Naujoks, M. Mayer // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. — 2015. — Vol. 202. — pp. 22–25. DOI: [10.1016/j.elspec.2015.02.008](https://doi.org/10.1016/j.elspec.2015.02.008).
- 85 Determination of atomic hydrogen in hydrocarbons by means of the reflected electron energy loss spectroscopy and the X-ray photoelectron spectroscopy / V. P. Afanas'ev, A. S. Gryazev, D. S. Efremenko et al. // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2016. — Vol. 748. — P. 012005. DOI: [10.1088/1742-6596/748/1/012005](https://doi.org/10.1088/1742-6596/748/1/012005).

- 86 *van Attekum P. M. T. M., Trooster J. M.* Bulk- and surface-plasmon-loss intensities in photoelectron, Auger, and electron-energy-loss spectra of Al metal // *Physical Review B*. — 1978. — Vol. 18, no. 8. — pp. 3872–3883. DOI: [10.1103/PhysRevB.18.3872](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.3872).
- 87 Differential cross sections for plasmon excitations and reflected electron-energy-loss spectra / C. J. Tung, Y. F. Chen, C. M. Kwei, T. L. Chou // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 49, no. 23. — pp. 16684–16693. DOI: [10.1103/PhysRevB.49.16684](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.16684).
- 88 *Werner W. S.* Analysis of reflection electron energy loss spectra (REELS) for determination of the dielectric function of solids: Fe, Co, Ni // *Surface Science*. — 2007. — Vol. 601, no. 10. — pp. 2125–2138. DOI: [10.1016/j.susc.2007.03.001](https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.03.001).
- 89 Photoelectron spectra of finite-thickness layers / V. P. Afanas'ev, O. Y. Golovina, A. S. Gryazev et al. // *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*. — 2015. — Vol. 33, no. 3. — P. 03D101. DOI: [10.1116/1.4907228](https://doi.org/10.1116/1.4907228).
- 90 *Landau L.* On the energy loss of fast particles by ionization // *J. Phys. USSR*. — 1944. — Vol. 8. — P. 201.
- 91 *Lundqvist B. I.* Characteristic structure in core electron spectra of metals due to the electron-plasmon coupling // *Physik der Kondensierten Materie*. — 1969. — Vol. 9, no. 3. — pp. 236–248. DOI: [10.1007/BF02422567](https://doi.org/10.1007/BF02422567).
- 92 *Langreth D. C.* Born-Oppenheimer Principle in Reverse: Electrons, Photons, and Plasmons in Solids—Singularities in Their Spectra // *Physical Review Letters*. — 1971. — Vol. 26, no. 20. — pp. 1229–1233. DOI: [10.1103/PhysRevLett.26.1229](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.26.1229).
- 93 *Penn D. R.* Role of Intrinsic Plasmons in Conduction-Band X-Ray Photoemission from Solids // *Physical Review Letters*. — 1978. — Vol. 40, no. 9. — pp. 568–571. DOI: [10.1103/PhysRevLett.40.568](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.40.568).
- 94 *Gergely G.* Elastic backscattering of electrons: Determination of physical parameters of electron transport processes by elastic peak electron spectroscopy // *Progress in Surface Science*. — 2002. — Vol. 71, no. 1-4. — pp. 31–88. DOI: [10.1016/S0079-6816\(02\)00019-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6816(02)00019-9).
- 95 Измерение изотопного состава водорода в углеродных материалах на основе спектроскопии пиков упругорассеянных электронов / В. П. Афанасьев, М. В. Афанасьев, А. А. Лисов, А. В. Лубенченко // *Журнал технической физики*. — 2009. — Т. 79, № 11. — С. 106–112.
- 96 *Vos M.* Observing atom motion by electron-atom Compton scattering // *Physical Review A*. — 2001. — Vol. 65, no. 1. — P. 012703. DOI: [10.1103/PhysRevA.65.012703](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.65.012703).
- 97 Electron and neutron scattering from polymer films at high momentum transfer / M. Vos, C. Chatzidimitriou-Dreismann, T. Abdul-Redah, J. Mayers // *Nuclear Instruments and Methods*

- in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. — 2005. — Vol. 227, no. 3. — pp. 233–250. DOI: [10.1016/j.nimb.2004.09.003](https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.09.003).
- 98 Recoil effect in carbon structures and polymers / A. Sulyok, G. Gergely, M. Menyhard et al. // *Vacuum*. — 2001. — Vol. 63, no. 1-2. — pp. 371–376. DOI: [10.1016/S0042-207X\(01\)00216-0](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(01)00216-0).
- 99 Hydrogen and surface excitation in electron spectra of polyethylene / G. T. Orosz, G. Gergely, M. Menyhard et al. // *Surface Science*. — 2004. — Vol. 566-568, no. 1-3 PART 1. — pp. 544–548. DOI: [10.1016/j.susc.2004.05.106](https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.05.106).
- 100 Quantification of the H content in diamondlike carbon and polymeric thin films by reflection electron energy loss spectroscopy / F. Yubero, V. J. Rico, J. P. Espinós et al. // *Applied Physics Letters*. — 2005. — Vol. 87, no. 8. DOI: [10.1063/1.2011786](https://doi.org/10.1063/1.2011786).
- 101 Определение послойных профилей изотопов водорода в конструкционных материалах на основе данных электронной спектроскопии / В. П. Афанасьев, М. В. Афанасьев, А. А. Батраков и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. — 2011. — № 1. — С. 1–5.
- 102 Jablonski A., Powell C. Information depth for elastic-peak electron spectroscopy // *Surface Science*. — 2004. — Vol. 551, no. 1-2. — pp. 106–124. DOI: [10.1016/j.susc.2003.12.036](https://doi.org/10.1016/j.susc.2003.12.036).
- 103 Selected Low Energy Nuclear Reaction Data / L. Feldman, S. Picraux, H. Abeyta et al. // *Ion Beam Handbook for Material Analysis*. — Elsevier, 1977. — pp. 109–309.
- 104 Ziegler J. F., Biersack J. P. The Stopping and Range of Ions in Matter // *Treatise on Heavy-Ion Science* / Ed. by D. A. Bromley. — Boston, MA: Springer US, 1985. — pp. 93–129. DOI: [10.1007/978-1-4615-8103-1_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8103-1_3).
- 105 Определение послойного состава твердого тела методом спектроскопии пиков упругоотраженных электронов с энергетическим сканированием / В.П. Афанасьев, А.А. Батраков, Д.С. Ефременко и др. // *Вестник МЭИ*. — 2012. — № 5. — С. 66–72.
- 106 Афанасьев В.П. Метод инвариантного погружения в задачах отражения заряженных частиц от поверхности твердого тела // Тезисы VII Всесоюзной конференции по физике низкотемпературной плазмы. — Ташкент: Издательство ФАН, 1987.
- 107 Афанасьев В.П. Отражение потока быстрых электронов от слоистой поверхности твердого тела // Сборник научных трудов №153. — Москва: Издательство МЭИ, 1988.
- 108 Отражение электронов килоэлектронвольтных энергий от многослойных поверхностей / В. П. Афанасьев, А. В. Лубенченко, С. Д. Федорович, А. Б. Паволоцкий // *Журнал технической физики*. — 2002. — Т. 72, № 11. — С. 100–108.
- 109 Афанасьев В.П., Лубенченко А.В., Федорович С.Д. Измерение послойных профилей азота, имплантированного в ниобий, на основе спектроскопии отраженных электронов // *Письма в ЖТФ*. — 1995. — Т. 21, № 10. — С. 85–88.

- 110 Афанасьев В. П., Капля П. С., Костановский И. А. Определение толщины слоя золота на кремнии на основе Спектроскопии Отраженных Электронов // *Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные И Нейтронные Исследования*. — 2013. — № 2. — С. 30–36. DOI: [10.7868/S0207352812080045](https://doi.org/10.7868/S0207352812080045).
- 111 Afanas'ev V., Kaplya P., Gryazev A. Angle-resolved photoelectron spectra of layers of finite thickness // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. — 2015. — Vol. 9, no. 3. — pp. 590–598. DOI: [10.1134/S1027451015030179](https://doi.org/10.1134/S1027451015030179).
- 112 Tofterup A. L. Elastic and inelastic scattering of electrons reflected from solids: Effects on energy spectra // *Physical Review B*. — 1985. — Vol. 32, no. 5. — pp. 2808–2818. DOI: [10.1103/PhysRevB.32.2808](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.2808).
- 113 Yubero F., Tórkési K. Identification of hydrogen and deuterium at the surface of water ice by reflection electron energy loss spectroscopy // *Applied Physics Letters*. — 2009. — Vol. 95, no. 8. — P. 084101. DOI: [10.1063/1.3202402](https://doi.org/10.1063/1.3202402).
- 114 Werner W. S. M. Partial intensity analysis (PIA) for quantitative electron spectroscopy // *Surface and Interface Analysis*. — 1995. — Vol. 23, no. 11. — pp. 737–752. DOI: [10.1002/sia.740231103](https://doi.org/10.1002/sia.740231103).
- 115 Afanas'ev V. P., Naujoks D. Energy spectra of electrons reflected from layered targets // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. — 1991. — Vol. 84, no. 3. — pp. 397–402. DOI: [10.1007/BF01314014](https://doi.org/10.1007/BF01314014).