

УДК 543.42.062: 539.211+539.26+539.143

© С. М. Иркаев, В. Г. Семенов, В. Е. Курочкин, Н. А. Макаров,
В. В. Панчук, А. Л. Тер-Мартirosян, К. П. Чернэуцану

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ СПЕКТРОМЕТР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ОБЪЕМА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД. I. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

В первой части работы рассматриваются физические принципы, рентгено- и гамма-оптические схемы различных спектроскопических методов исследования поверхности, которые основаны на геометрии скользящего падения излучения на поверхность исследуемого вещества. Приведены экспериментальные данные, демонстрирующие возможности каждого метода. Приводится общая оптическая схема многофункционального спектрометра для неразрушающего, селективного по глубине, бесконтактного исследования физико-химических свойств поверхности изучаемых объектов.

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие рентгеновской и мессбауэровской оптики поверхности стимулировало появление ряда чувствительных методов изучения поверхности, которые основаны на сочетании эффекта полного внешнего отражения и различных спектроскопических и дифрактометрических методов [1]. Изменение угла падения излучения на поверхность исследуемого образца в области углов полного внешнего отражения приводит к изменению глубины проникновения излучения, и, следовательно, позволяет получать информацию о физико-химическом состоянии поверхности на различных глубинах. При таком подходе можно регистрировать как зеркально отраженное, так и вторичное излучения.

Рентгеновская и нейтронная рефлектометрия [2, 3] относятся к первому случаю. Реализации методов рентгеновской рефлектометрии с регистрацией фотоэлектронов [4] и рентген-флуоресцентная спектроскопия в условиях полного внешнего отражения [5] представляют второй случай.

Использование скользящих углов в экспериментах по ядерному гамма-резонансному рассеянию (эффект Мессбауэра) позволило развить новый высокочувствительный метод — скользящую мессбауэровскую спектроскопию [6]. Большой коэффициент внутренней конверсии, присущий резонансным переходам во многих мессбауэровских ядрах, приводит к тому, что в процессе резонансного поглощения ядро при разрядке возбужденного состояния излучает вторичное излучение (электроны конверсии, Оже-электроны, рентгеновское излучение и рассеянное гамма-излучение). Это позволяет эффективно регистрировать не только зер-

кально отраженное излучение, но и выход вторичного излучения.

Все указанные методы широко используются для изучения структуры тонких пленок, имплантированных полупроводников и металлов, многослойных структур и сверхрешеток.

В данной работе описывается многофункциональный спектрометр (далее везде — Спектрометр) для неразрушающего, селективного по глубине, бесконтактного исследования физико-химических свойств поверхности изучаемых объектов. Он позволяет реализовать возможности мессбауэровской спектроскопии, рентген-флуоресцентной спектроскопии и рентгеновской дифракции при нормальных и скользящих по отношению к поверхности углах падения излучения, а также возможности рентгеновской рефлектометрии. Последовательно описываются функциональные возможности (ч. 1); блок-схема, аналитическая стойка и электронные узлы Спектрометра (ч. 2); методики подготовки проб и программы математической обработки данных и корреляция результатов, полученных различными методами (ч. 3). Заключительная 4-я часть статьи посвящена результатам исследований тонких пленок и многослойных синтетических структур.

1. РЕНТГЕНОВСКАЯ ОПТИКА ПОВЕРХНОСТИ

При падении рентгеновского излучения на плоскую отражающую поверхность под углом, меньшим некоторого критического значения $\theta_{кр}$, возникает явление полного внешнего отражения. В этом случае свойства отражающей среды можно

описывать с помощью электронной составляющей обобщенной восприимчивости $\chi_{эл}$, связанной с комплексным показателем преломления среды n :

$$\chi_{эл} = 2(n - 1) = -2\delta_{эл} + 2i\beta_{эл}. \quad (1)$$

$\beta_{эл}$ — описывает затухание электромагнитного излучения в среде, и его выражение имеет следующий вид:

$$\beta_{эл} = \lambda\mu / 4\pi, \quad (2)$$

где μ — линейный коэффициент поглощения, λ — длина волны излучения.

Действительная часть показателя преломления δ , характеризующая рассеяние на электронах, определяется как

$$\delta_{эл} = n_e e^2 \lambda^2 / 2\pi m c^2, \quad (3)$$

где n_e — плотность электронов в веществе рассеивателя, e и m — заряд и масса электрона, c — скорость света.

Критический угол $\theta_{кр}$, ниже которого наступает полное внешнее отражение, будет равен

$$\theta_{кр} = (5.4 \times 10^{10} Z \rho \lambda^2 / A)^{1/2}, \quad (4)$$

где Z , A и ρ — атомный номер, атомный вес и плотность.

При увеличении угла скольжения $\theta > \theta_{кр}$ интенсивность зеркально отраженной волны быстро падает. Если среда слоистая, то на каждой границе раздела появляются отраженная и преломленная волны. Интерференция отраженных волн приводит к появлению осциллирующей на кривой коэффициента зеркального отражения, что дает информацию об изменении обобщенной восприимчивости $\chi_{эл}(z)$ по глубине z .

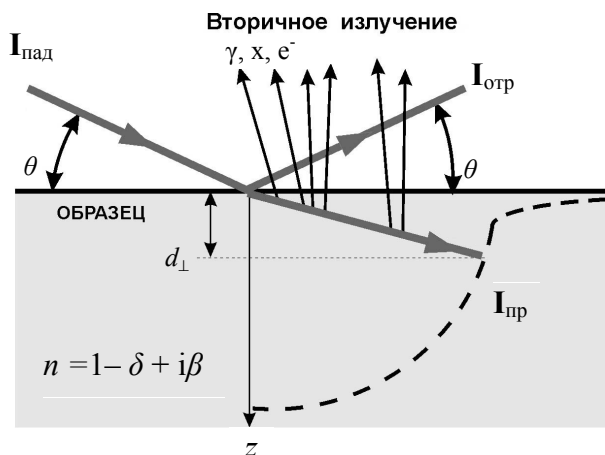


Рис. 1. Геометрия эксперимента по скользящему падению электромагнитного излучения на границу раздела двух сред

Поверхностно-чувствительные методы, которые основываются на таком подходе, являются чисто рефлектометрическими. Серьезным ограничением методов служит то, что для углов $\theta > \theta_{кр}$ падает чувствительность метода, а следовательно, и возможность исследовать более глубокие слои. Преодолеть эти ограничения во многих случаях помогает регистрация различных типов вторичного излучения, которое сопровождает процесс поглощения, преобладающий при углах $\theta > \theta_{кр}$. При этом толщина анализируемого слоя уже будет определяться глубиной выхода вторичного излучения на поверхность. Геометрия таких экспериментов приведена на рис. 1.

Из вышесказанного следует, что мы имеем возможность определять не только электронную составляющую восприимчивости, но и профиль ее изменения по глубине исследуемого слоя.

1.1. Рентгеновская рефлектометрия

В настоящее время метод рентгеновской рефлектометрии является наиболее перспективным неразрушающим методом исследования профиля электронной составляющей восприимчивости как ультратонких слоев поверхности, так и многослойных синтетических структур. Рентгеновский рефлектометр позволяет получать спектры зеркального отражения рентгеновского излучения (зависимость интенсивности зеркально отраженного излучения от угла падения рентгеновского излучения на поверхность образца).

Упрощенная схема Спектрометра при работе в режиме рефлектометра показана на рис. 2, а. На рис. 2, б приведена кривая зеркального отражения от многослойной синтетической структуры состава

$Zr(9.5 \text{ нм})/[Fe_{0.65}/Cr_{0.35}(1.4 \text{ нм})]*26/Cr(50 \text{ нм})/\text{стекло}$,

измеренная в диапазоне углов 0–30 мрад. В качестве источника излучения использовалась маломощная (50 Вт) рентгеновская трубка с естественным охлаждением (излучение $Cu-K_{\alpha}$). Детектором служил термоохлаждаемый Si-PIN-детектор, имеющий разрешение 200 эВ.

Обработка рефлектометрических кривых дает возможность определять изменение электронной плотности в зависимости от глубины проникновения излучения. Диапазон глубин от 0.5 до 100 нм. Значимые области применения рентгеновской рефлектометрии: измерение шероховатости поверхности или границ раздела, толщины слоя в тонких пленках и многослойных образцах, профилей электронной восприимчивости на поверхности и внутри слоя, характеристика периодических и непериодических многослойных структур, определение коэффициентов диффузии. И если другие параметры известны, рентгеновская рефлектометрия может быть использована для измерения коэффициентов атомного рассеяния [7].

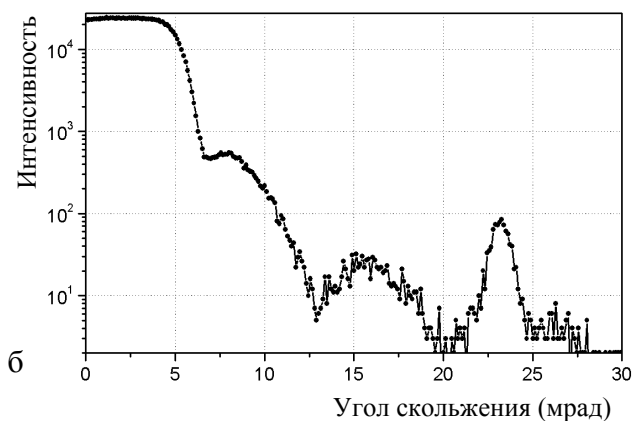
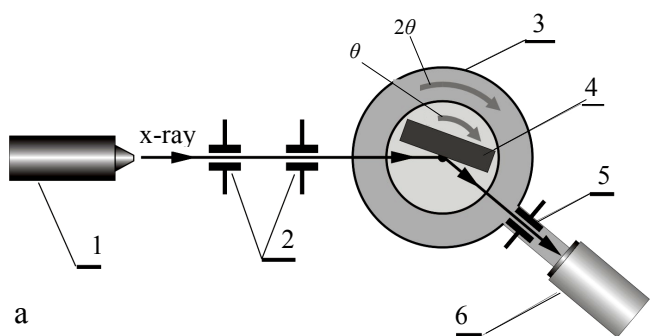


Рис. 2. Упрощенная схема спектрометра при проведении рефлектометрических измерений (а) и кривая зеркального отражения от многослойной структуры (б). 1 — источник рентгеновского излучения, 2 — блок коллиматоров, 3 — двухкружный гониометр, 4 — образец, 5 — коллиматор, 6 — детектор

1.2. Рентген-флуоресцентная спектроскопия в скользящей геометрии

Добавление в схему на рис. 2, а полупроводникового детектора с высоким энергетическим разрешением для регистрации флуоресцентного излучения позволяет проводить послойный элементный анализ в геометрии полного внешнего отражения. При рентген-флуоресцентной спектроскопии в скользящей геометрии измеряются спектры флуоресценции в зависимости от угла падения излучения на поверхность образца в области углов полного внешнего отражения.

На рис. 3, а приведена оптическая схема такого метода, которая обладает повышенной поверхностной чувствительностью, позволяя извлекать селективную по глубине информацию об элементном составе исследуемого образца. Использование разработанной схемы дает возможность определять

путем сканирования по углам скольжения распределение элементов по глубине поверхности ($2 \div 8$ нм), а также плотность и толщину приповерхностных слоев и значительно увеличивает чувствительность традиционного метода рентген-флуоресцентной спектроскопии (порог регистрации 10^{-9} г).

Уникальные возможности метода рентген-флуоресцентной спектроскопии как поверхностно-чувствительного метода основаны на явлении образования стоячих волн выше границы раздела и внутри близлежащих к поверхности слоев. Использование методики стоячей рентгеновской волны позволяет определять состав, толщину и плотность тонких пленок или отдельных слоев в многослойных структурах.

Для демонстрации возможности Спектрометра в режиме рентген-флуоресцентного спектрометра на рис. 3, б приведен спектр флуоресценции от многослойной структуры

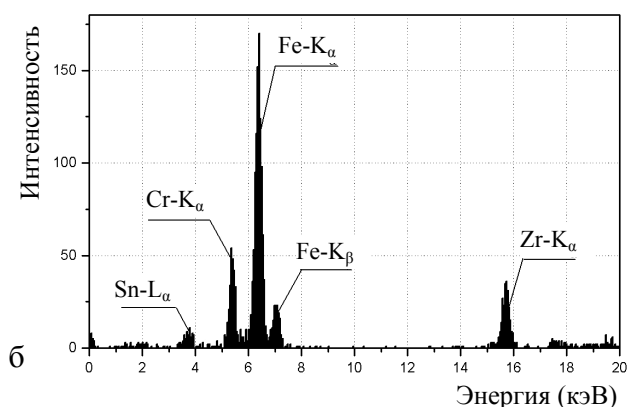
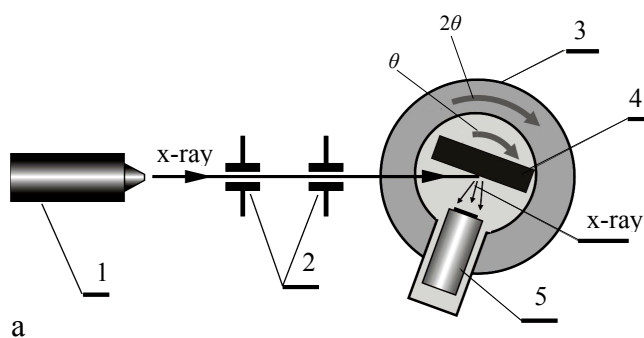


Рис. 3. Упрощенная схема спектрометра при рентген-флуоресцентных измерениях (а) и спектр флуоресценции от многослойной структуры (б). 1 — источник рентгеновского излучения, 2 — блок коллиматоров, 3 — двухкружный гониометр, 4 — образец, 5 — полупроводниковый детектор

Zr(9.5нм)/[Fe_{0.65}/Cr_{0.35} (1.4 нм)]*26/Cr(50 нм) / стекло, измеренный при угле скольжения 4 мрад. В данном эксперименте в качестве источника излучения использовалась рентгеновская трубка с молибденовым анодом мощностью 50 Вт. Для получения селективной по глубине информации измеряется серия спектров при различных углах скольжения.

Очень важная особенность методов рентгенофлуоресцентной спектроскопии и рентгеновской рефлектометрии состоит в том, что они нечувствительны к кристаллической структуре, дислокациям и дефектам. Поэтому эти методы могут применяться для диагностики монокристаллов, поликристаллических образцов, аморфных веществ и жидких образцов.

1.3. Рентгеновская дифрактометрия

Наличие в гамма-оптической схеме Спектрометра высокоточного двухкружного гониометра позволяет проводить измерение дифрактограмм исследуемых веществ в традиционном режиме и в режиме скользящих углов падения рентгеновского излучения на поверхность образца. Для иллюстрации возможности Спектрометра на рис. 4 представлена дифрактограмма монокристаллического графита.

Конструкция Спектрометра позволяет работать и в режиме асимметрической брэгговской дифракции, что расширяет его аналитические возможности.

Обработка дифракционных спектров позволяет определять кристаллическую структуру вещества, проводить анализ нарушений кристаллической структуры, устанавливать тип вещества по данным о межплоскостных расстояниях, размеры элементарной ячейки, тип твердого раствора и границы

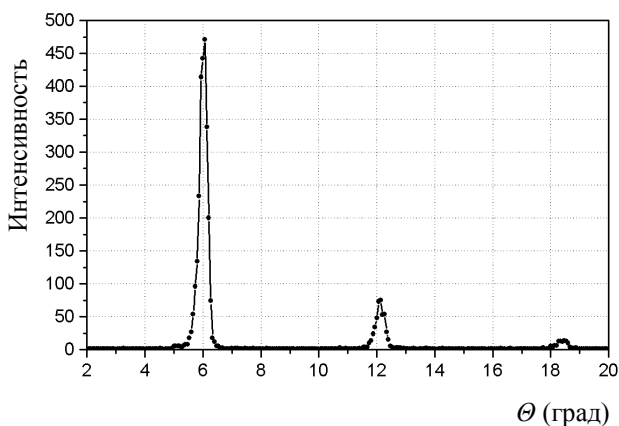


Рис. 4. Дифрактограмма монокристаллического графита

растворимости, степень ближнего и дальнего порядка, а также проводить фазовый анализ и анализ текстур.

2. МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ГЕОМЕТРИИ СКОЛЬЗЯЩЕГО ПАДЕНИЯ

При использовании в качестве поверхностно-чувствительного метода мессбауэровской спектроскопии необходимо учитывать, что оптика мессбауэровского излучения отличается от рентгеновской оптики тем, что в процессах рассеяния участвует не только электронная, но и ядерная резонансная подсистемы. При этом наибольшее распространение в мессбауэровской (ядерной гамма-резонансной) оптике для описания полного внешнего отражения мессбауэровского излучения получил формализм показателя преломления мессбауэровской среды, введенный в работах Бернштейна и др. [8, 9].

Этот подход фактически сводит взаимодействие излучения со средой к процессам рассеяния, так как показатель преломления среды связан с амплитудой рассеяния волн на отдельных центрах следующим выражением:

$$n = 1 + \frac{2\pi N}{k^2} f, \quad (5)$$

где N — плотность рассеивающих центров, f — амплитуда когерентного рассеяния вперед (на нулевой угол), а k — волновой вектор падающего излучения. Для рентгеновского излучения f определяется релеевским рассеянием и фотопоглощением. В случае мессбауэровского излучения амплитуда когерентного рассеяния в окрестности ядерного резонанса E_0 будет определяться как сумма амплитуд электронного и ядерного рассеяний

$$f(E) = f_e + f_{яд}(E). \quad (6)$$

Амплитуда ядерного рассеяния зависит от отклонения энергии излучения от резонансной энергии E_0 , и эта зависимость имеет следующий вид:

$$f_{яд}(E) = \frac{\lambda(2I_b + 1)}{8\pi(1 + \alpha)(2I_o + 1)} f_M \frac{\Gamma/2}{E - E_0 + i\Gamma/2}, \quad (7)$$

где I_b и I_o — спины ядра в возбужденном и основном состояниях, f_M — вероятность эффекта Мессбауэра, α — коэффициент внутренней конверсии, Γ — ширина резонансной линии. Обобщенная восприимчивость χ связана с амплитудой когерентного рассеяния вперед выражением

$$\chi = \frac{\lambda^2}{\pi} N f. \quad (8)$$

Тогда с учетом (6) выражение для восприимчивости резонансной среды будет иметь следующий вид:

$$\chi = \chi_{эл} + \chi_{яд} = -2\delta_{эл} + 2i\beta_{эл} - 2\delta_{яд} + 2i\beta_{яд}. \quad (9)$$

Ядерная составляющая восприимчивости позволяет определять профиль изменения сверхтонких взаимодействий на ядрах резонансных атомов.

Гамма-оптическая схема для проведения мессбауэровских исследований в геометрии полного внешнего отражения отличается от рассмотренных выше схем двумя моментами. Во-первых, вместо рентгеновской трубки устанавливается доплеровский модулятор с закрепленным на нем мессбауэровским источником резонансного гамма-излучения. Во-вторых, исследуемый образец помещается внутрь рабочего объема проточного пропорционального детектора, обеспечивающего эффективную регистрацию электронов конверсии, образующихся при резонансном взаимодействии гамма-излучения с исследуемой поверхностью.

На рис. 5, а приведена упрощенная гамма-оптическая схема проведения таких измерений. На рис. 5, б, в показаны мессбауэровские спектры многослойной структуры

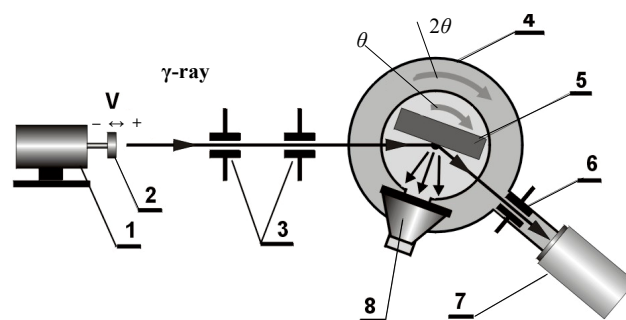
Zr(9.5 нм)/[Fe_{0.65}/Cr_{0.35} (1.4 нм)]*26/Cr(50 нм)/стекло, измеренные путем регистрации зеркально отраженного излучения (б) и вторичных Оже-и конверсионных электронов (в) при угле скольжения 4 мрад. В качестве источника использовался радиоактивный ⁵⁷Co(Rh) активностью 100 мКи; зеркально отраженное излучение регистрировалось сцинтилляционным детектором, а вторичное излучение — проточным пропорциональным детектором, конструкция которого описана в работе [10].

Обработка спектров позволяет изучать фазовое состояние, валентность, электронную и ядерную плотности вещества, симметрию электрического поля в окрестности резонансного атома, магнитное сверхтонкое взаимодействие, количество неэквивалентных позиций в структуре вещества, текстуру, определять константы диффузии, парамагнитной, спин-спиновой и спин-решеточной релаксации

Сканирование по углам предоставляет возможность устанавливать профиль распределения по глубине вышеобозначенных параметров.

3. ОБЩАЯ ГАММА-ОПТИЧЕСКАЯ СХЕМА МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО СПЕКТРОМЕТРА

Нами была разработана гамма-оптическая схема Спектрометра, объединяющая рассмотренные выше методы в одном конструктиве и на единой платформе.



а

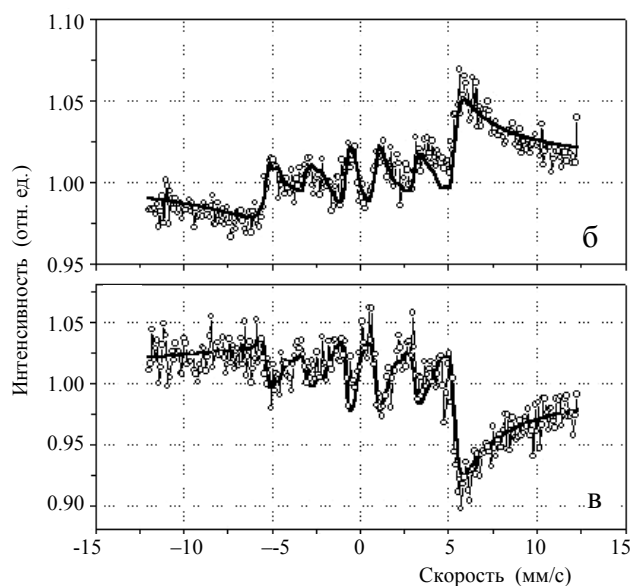


Рис. 5. Упрощенная схема Спектрометра при мессбауэровских измерениях (а) и мессбауэровские спектры от многослойной структуры зеркальноотраженного (б) и вторичного излучения (в). 1 — доплеровский модулятор, 2 — мессбауэровский источник, 3 — блок коллиматоров, 4 — двухкрусный гониометр, 5 — образец, 6 — коллиматор, 7 — детектор зеркально отраженного излучения, 8 — детектор

Это оказалось возможным благодаря тому, что все вышеуказанные методы объединяет геометрия скользящего падения излучений, отличающихся друг от друга длинами волн из небольшого диапазона (от 0.071 до 0.154 нм), что приводит к тому, что различная физическая информация (об элементом, фазовом и структурном состояниях) из-за близости критических углов полного внешнего отражения извлекается из одних тех же глубин слоев. Схожесть геометрических схем дополняется одинаковым детектирующим и управляющим

оборудованием и электронной системой сбора, обработки и накопления информации. Важным достоинством Спектрометра является то, что получаемые с помощью каждого из методов данные дополняют друг друга, повышая таким образом достоверность информации о физико-химическом состоянии анализируемого поверхностного слоя. Конструкция Спектрометра позволяет проводить измерения по разным методикам на одном и том же образце введением в схему прибора того или иного типа излучения. Гамма-оптическая схема Спектрометра приведена на рис. 6.

Пучок излучения от рентгеновской трубки 1 или от мессбауэровского источника 3, помещенного на доплеровский модулятор 2, формируется первым щелевым коллимационным устройством 4 и падает на монохроматор 5, установленный на двухкрусном гониометрическом устройстве 6. Введение монохроматора обусловлено необходимостью выделения нужной спектральной линии из широкого спектра излучения радиоактивного источника или рентгеновской трубки. Это позволяет увеличить чувствительность и разрешающую способность Спектрометра.

При использовании рентгеновского излучения

монохроматор позволяет выделить необходимую для измерений характеристическую линию рентгеновского излучения и отсесть сплошной спектр. При работе с мессбауэровским источником монохроматор позволяет отсесть сопутствующее рентгеновское и высокоэнергетическое излучение из широкого энергетического спектра источника. В качестве примера выделения характеристической линии Mo-K_α на рис. 7 показан спектр рентгеновской трубки с молибденовым анодом до (а) и после (б) монохроматора из монокристалла графита.

После монохроматизации пучок излучения, сформированный двумя щелевыми коллимационными устройствами 4, попадает на исследуемый образец 8, установленный на автоматизированный двухкрусный гониометр 7. Излучение, зеркально отраженное от образца, пройдя щелевое коллимационное устройство 11, регистрируется детектором 9, а вторичное излучение — детектором 10.

Следует отметить, что Спектрометр может быть использован также для исследований в традиционных схемах мессбауэровской гамма-оптики: пропускания, эмиссии, обратного рассеяния, брэгговского и релеевского рассеяния.

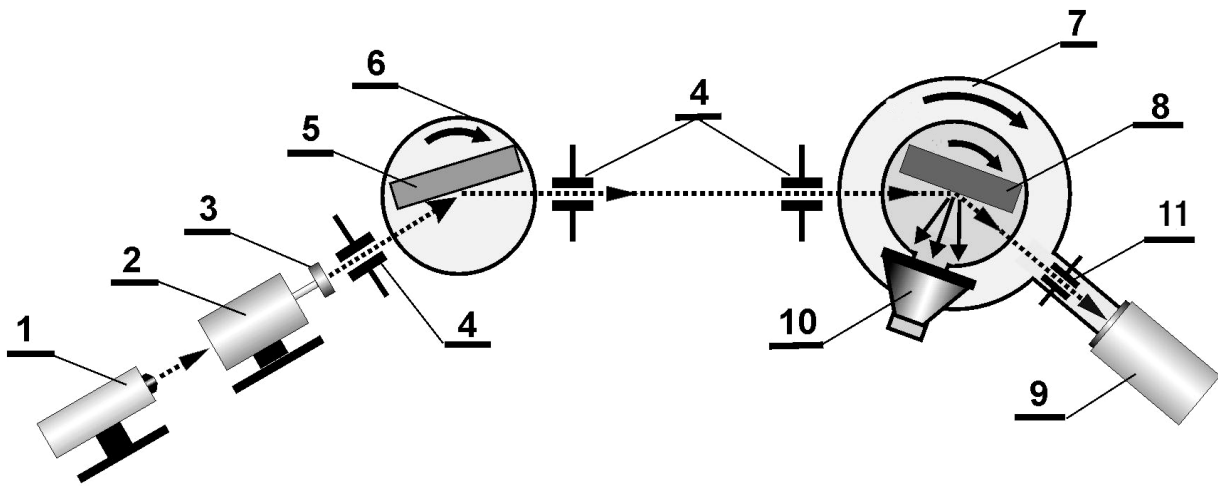


Рис. 6. Оптическая схема многофункционального спектрометра.

1 — рентгеновская трубка, 2 — доплеровский модулятор, 3 — мессбауэровский источник, 4 — щелевые коллимационные устройства, 5 — монохроматор, 6 — двухкрусный гониометр, 7 — автоматизированный двухкрусный гониометр, 8 — образец, 9 — детектор зеркально отраженного излучения, 10 — детектор вторичного излучения, 11 — щелевое коллимационное устройство

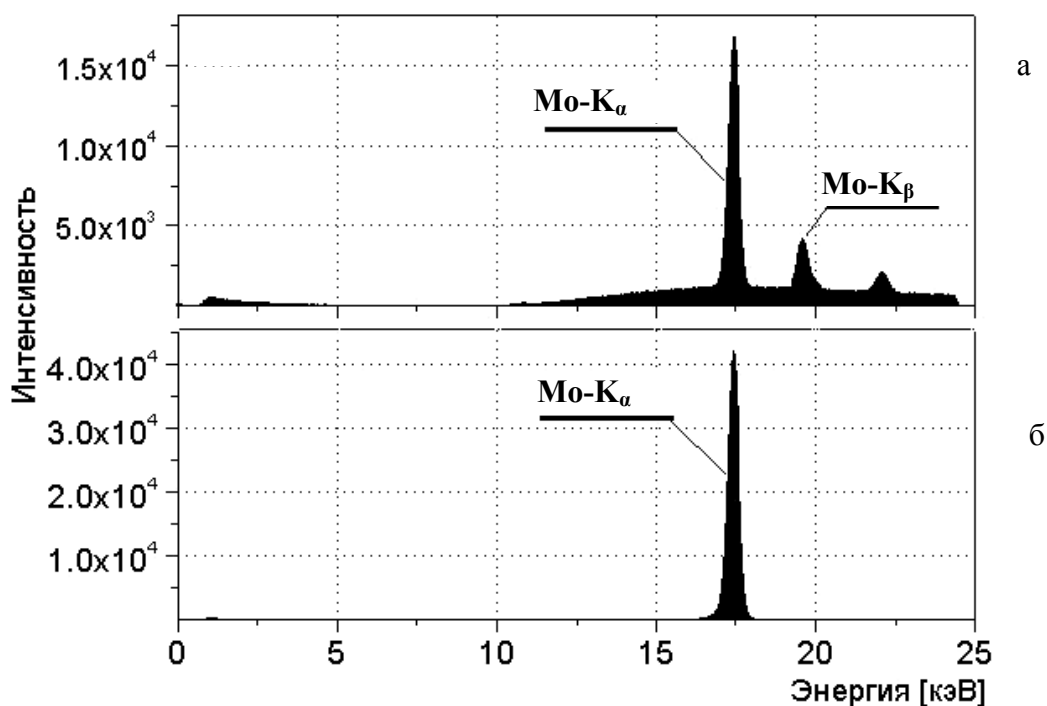


Рис. 7. Амплитудный спектр рентгеновской трубки с молибденовым анодом до (а) и после (б) монохроматора

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность реализовать на одном приборе несколько бесконтактных и неразрушающих образцов исследований, которые взаимно дополняют друг друга и позволяют получать селективную по глубине информацию (последний анализ) о физико-химическом состоянии и сверхтонких взаимодействиях в ультратонких слоях поверхности (от единиц до сотен нанометров) с разрешением по глубине один-пять нанометров. Это значительно расширяет области применения такого прибора.

Разработанный Спектрометр не имеет аналогов в мировой практике, он может эксплуатироваться в условиях любой научной лаборатории.

Авторы признательны Салащенко Н.Н. за подготовку многослойной синтетической структуры

Zr(9.5 нм)/[Fe_{0.65}/Cr_{0.35}(1.4 нм)] *26/Cr(50 нм)/стекло.

Авторы благодарят к.т.н. Пономарева Н.Г. за разработку конструкторской документации прибора, Недумова А.И. и Никитину С.Н. за помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и ФСР МП НСР (проект № 02-02-08029 инно), гранта РФФИ № 03-02-17168 и гранта Минобразования РФ А03-2.11-289.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреева М.А., Борисова С.Ф., Степанов С.Ф. // Поверхность. 1985. Т. 4. С. 5–24.
2. Compton A. // Phil. Mag. 1923. V. 45. P. 1121–1123.
3. Felcher G.P. // Phys. Rev. D. 1981. V. 26. P. 1595–1597.
4. Chester M.G., Jach N. // Phys. Rev. 1993. V. B48. P. 17262–17267.
5. Yoneda Y., Horiuchi N. // Rev. Sci. Instrum. 1971. V. 42. P. 1069–1100.
6. Irkaev S.V., Andreeva V.F., Semenov V.G. et al. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1993. V. B74. P. 545–553. Ibid., P. 554–564. Ibid., 1995. V. B103. P. 351–358.
7. Stanglmeier F., Weber W., Gobel H., Schuster M. // Acta Cryst. 1992. V. A48. P. 626–639.
8. Bernstein S., Campbell E.C., Nestor Jr. // J. Phys. Chem. Solids. 1963. V. 26. P. 1625–1625.

9. *Wagner F.E.* // *Z. Phys.* 1968. V. 210. P. 361–368.
10. *Иркаев С.М., Семенов В.Г.* // *Научное приборостроение.* 2000. Т. 10, № 1. С. 94–96.

Санкт-Петербургский государственный университет (Семенов В.Г., Макаров Н.А., Панчук В.В.)

ЗАО "Полупроводниковые приборы" (Тер-Мартirosян А. Л.)

Институт аналитического приборостроения РАН (Иркаев С.М., Курочкин В.Е., Чернэуцану К.П.)

Материал поступил в редакцию 16.02.2004.

MULTIFUNCTIONAL SPECTROMETER FOR SURFACE AND BULK STUDIES OF CONDENSED MEDIA. I. FUNCTIONAL CAPABILITIES

**S. M. Irkaev, V. G. Semenov¹, V. E. Kurochkin, N. A. Makarov¹,
V. V. Panchuk¹, A. L. Ter-Martirosyan², K. P. Cherneutsanu**

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

¹*Saint-Petersburg State University*

²*Semiconductor Devices, Close Joint-Stock Company*

The first part of the paper describes the physical principles, x- and γ -ray schemes of various spectrometric techniques for surface studies based on the grazing incidence geometry. The experimental data obtained demonstrate potentials of each method. An overall optical schematic of the multifunctional spectrometer for non-destructive, depth-selective, contactless physico-chemical surface analysis of objects being studied is given.