

УДК 538.971:543.428

**СПЕКТРОСКОПИЯ ПОТЕРЬ ЭНЕРГИИ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И СЕЧЕНИЕ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ В АНАЛИЗЕ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР СИСТЕМЫ Fe—Si**© 2009 А.С. Паршин<sup>1\*</sup>, Г.А. Александрова<sup>1</sup>, С.Н. Варнаков<sup>1,2</sup>, С.Г. Овчинников<sup>2</sup><sup>1</sup>Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева, Красноярск<sup>2</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

Статья поступила 10 сентября 2008 г.

В работе представлено исследование формирования интерфейса слоистых структур системы Fe—Si методом спектроскопии потерь энергии отраженных электронов. Количественный элементный анализ осуществлен с использованием произведения средней длины неупругого свободного пробега на сечение неупругого рассеяния электронов. Показано, что интерфейс Fe—Si достаточно однороден.

**Ключевые слова:** спектроскопия потерь энергии отраженных электронов, сечение неупругого рассеяния, средняя длина неупругого свободного пробега электрона.

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время в связи с развитием микро- и нанотехнологии наблюдается повышенный интерес к поверхности и ее свойствам, так как именно от состояния поверхности зависит качество приборов и устройств. Широкое распространение для анализа поверхности получили методы электронной спектроскопии [ 1, 2 ], которые обладают высокой поверхностной чувствительностью (0,5—3 нм) и достаточно легко реализуются на практике.

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

Слоистые наноструктуры магнитных материалов с полупроводниковыми прослойками, сочетающие полупроводниковые и магнитные свойства, играют важную роль в электронике и оптических устройствах, таких, например, как лазеры на квантовых ямах и оптические зеркала [ 3, 4 ], являются перспективными материалами для спинтроники. Многослойная система Fe/Si для многих работ фундаментального и прикладного характера является модельной системой такого типа.

Цель данной работы заключалась в исследовании особенностей формирования интерфейса многослойных структур системы Fe/Si методом спектроскопии потерь энергии отраженных электронов.

В этом методе, который также относится к методам электронной спектроскопии, исследуются неупруго рассеянные электроны, испытавшие дискретные потери энергии при отражении от поверхности твердого тела. В этом случае потери энергии связаны в основном с возбуждением

---

\* E-mail: aparshin@sibsau.ru

в исследуемом образце объемных и поверхностных плазменных колебаний. Для чистой поверхности кристалла положение плазменных пиков на электронном спектре является характеристикой вещества, что позволяет идентифицировать отдельные элементы. При наличии примесных атомов на поверхности наблюдается изменение положения пиков плазменных потерь и сильное ослабление интенсивности пиков поверхностных плазмонов. Эта особенность спектров позволяет по эволюции интенсивности и положения пиков плазмонов характеризовать состав поверхности. Кроме этого, в отличие от ЭОС, данный метод позволяет путем варьирования энергии первичных электронов исследовать глубинный профиль концентрации элементов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментального изучения интерфейса системы Fe/Si сформированы слоистые структуры, состоящие из подложки Fe или Si толщиной приблизительно 50 нм и тонкого верхнего слоя соответственно Si или Fe различной толщины  $d$ . Для образцов Si/Fe( $d$ ) толщина железа составляла 0,40...7,28 нм. Толщина слоя кремния для структур Fe/Si( $d$ ) — 0,25...3,80 нм. В качестве эталонных образцов чистых элементов использовали слои кремния и железа толщиной 50 нм.

Образцы получены методом термического испарения на подложках монокристаллического кремния в сверхвысоковакуумном технологическом комплексе, оснащенный электронным спектрометром 09ИОС-03 [5]. Базовый вакуум в технологической камере составлял  $10^{-7}$  Па. Контроль температуры испарителей, управление заслонками в процессе формирования слоистых структур осуществляли автоматизированным программно-аппаратным комплексом. Скорость роста слоев и их толщину контролировали *in situ* быстродействующим лазерным эллипсометром ЛЭФ-751М. Точность определения толщины получаемых слоев составляла 0,01 нм [6]. Технология получения и характеристики слоистых структур приведены в работе [7].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Экспериментальные спектры потерь энергии отраженных электронов слоистых структур Fe—Si.** Для каждого образца были записаны спектры потерь энергии отраженных электронов при энергии первичных электронов ( $E_p$ ) 600, 1100 и 1900 эВ. Регистрацию спектров осуществляли в дифференциальном режиме  $dN/dE$  ( $N$  — число электронов с энергией  $E$ ) с шагом по энергии 1 эВ/с при амплитуде модулирующего напряжения 2 В. Полученные спектры имели энергетическое разрешение не хуже 1 % и отношение сигнал/шум приблизительно 30. Для определения количественных значений энергетических потерь, соответствующих каждому пику в исследуемых образцах, экспериментальные спектры были численно продифференцированы. В этом случае энергетические потери соответствуют максимумам кривых —  $d^2N/dE^2$  [2]. Полученные после дифференцирования спектры Fe и Si, а также спектры обеих слоистых структур для  $E_p = 1100$  эВ приведены на рис. 1.

Спектры приведены в зависимости от потерь энергии электронов, прямая  $x = 0$  соответствует положению упругого пика.

Видно, что при появлении слоя второго материала в структурах Si/Fe( $d$ ) и Fe/Si( $d$ ) и увеличении его толщины в спектрах наблюдаются существенные изменения по сравнению со спектром однослойного материала. Происходит изменение формы, интенсивности и энергии наблюдаемых пиков. Изменяется и число пиков.

Анализ энергий пиков показал, что спектры потерь чистых поверхностей Si и Fe соответствуют возбуждению одиночных (пик 2) и кратных (пик 3 в Fe, пики 3, 4 и 5 в Si) объемных плазмонов соответствующих материалов. Средние значения энергии потерь на возбуждение объемного плазмона, полученные при энергии первичных электронов 1100 эВ, составили для кремния ( $17,0 \pm 0,1$ ) эВ, для железа ( $21,9 \pm 0,1$ ) эВ. В литературе для них приведены энергии (16,8—17,4) эВ и (22,4—22,5) эВ соответственно [8]. Пики 1 и 4 в спектре железа связаны с межзонными переходами, энергия пика 1 в спектре чистого кремния соответствует энергии возбуждения поверхностных плазменных колебаний в этом материале.

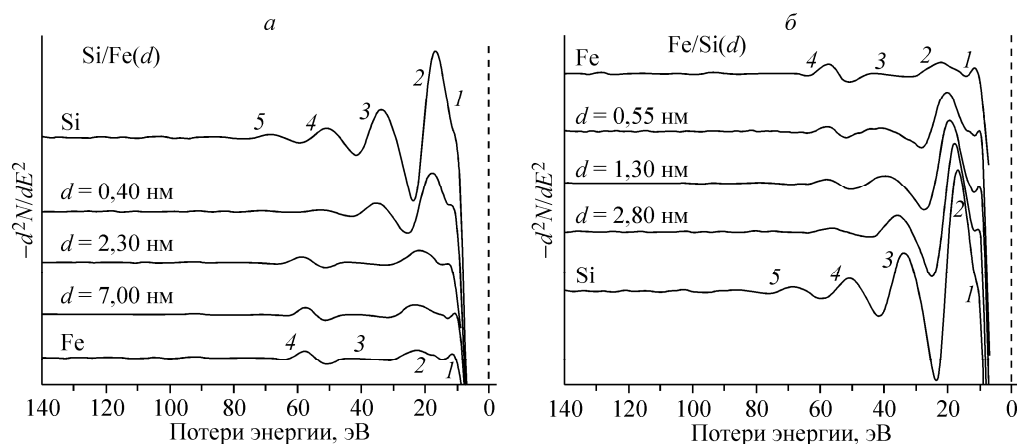


Рис. 1. Спектры  $d^2N/dE^2$  слоистых структур Si/Fe( $d$ ) (а) и Fe/Si( $d$ ) (б),  $E_p = 1100$  эВ

В слоистых структурах с ростом толщины верхнего слоя энергии потерь постепенно изменяются, приближаясь от энергии потерь, соответствующей возбуждению объемных плазмонов в материале подложки, к энергии потерь, соответствующей возбуждению объемных плазмонов в материале верхнего слоя. Это свидетельствует о том, что наблюдаемые пики в спектрах этих образцов, по всей видимости, являются результатом наложения объемных и кратных объемных плазмонов железа и кремния.

Кроме того, измерения энергии пиков показали, что для структур системы Si/Fe( $d$ ) при толщине слоя железа более 2,30 нм энергии объемных плазмонов в спектрах с учетом погрешности соответствуют возбуждению объемного плазмона в чистом железе. Для структуры Fe/Si( $d$ ) энергии объемного плазмона перестают зависеть от толщины и соответствуют энергии плазмонов кремния при  $d = 3,80$  нм.

Аналогичные измерения и анализ были проведены и для спектров, полученных при энергии первичных электронов 600 и 1900 эВ.

Однако традиционная методика анализа спектров характеристических потерь энергии электронов не позволяет, по крайней мере, для системы Fe/Si получить более детальную информацию об атомной концентрации элементов в приповерхностном слое, их химическом состоянии, распределении элементов по глубине. Это связано с тем, что в спектрах невозможно разделить пики, обусловленные вкладом от различных элементов системы. Причина этого в сравнительно небольших различиях энергий пиков энергетических потерь электронов в кремнии и железе и достаточно большой ширине спектральных линий. Что касается определения химических связей в системе Fe/Si, то тип силицида можно определить по энергии объемного плазмона, которая возрастает в ряду  $FeSi_2 \rightarrow FeSi \rightarrow Fe_3Si$  в связи с увеличением плотности валентных электронов [8]. Для дисилицида  $FeSi_2$  характерна энергия объемного плазмона 20,5 эВ, силицида  $FeSi$  — 21,5 эВ,  $Fe_3Si$  — 21,9 эВ [8, 9]. Столь малые различия в энергиях плазмонов создают большие трудности в количественном анализе спектров характеристических потерь энергии электронов соединений кремния и железа.

**Количественный анализ слоистых структур Fe/Si и Si/Fe.** Для количественного анализа описанных структур был применен метод определения атомной концентрации Fe и Si из вычисленных по экспериментальным спектрам характеристических потерь энергии отраженных электронов произведения средней длины неупругого пробега на сечение неупругого рассеяния электронов, апробированный нами ранее на образцах однородной системы  $Fe_xSi_{1-x}$  [10].

Слоистые структуры Fe/Si( $d$ ) и Si/Fe( $d$ ) рассматривали как композиционные среды с однородным распределением компонентов. Обоснованием этому послужили эксперименты по маломуугловому рентгеновскому рассеянию на этих образцах, которые показали, что шероховатость границ раздела слоев составляет приблизительно 1,4 нм [7]. Такая величина шероховатости сопоставима с толщиной верхнего слоя. Кроме того, однородность распределения компонентов в приповерхностном слое усиливается за счет взаимной диффузии атомов Fe и Si.

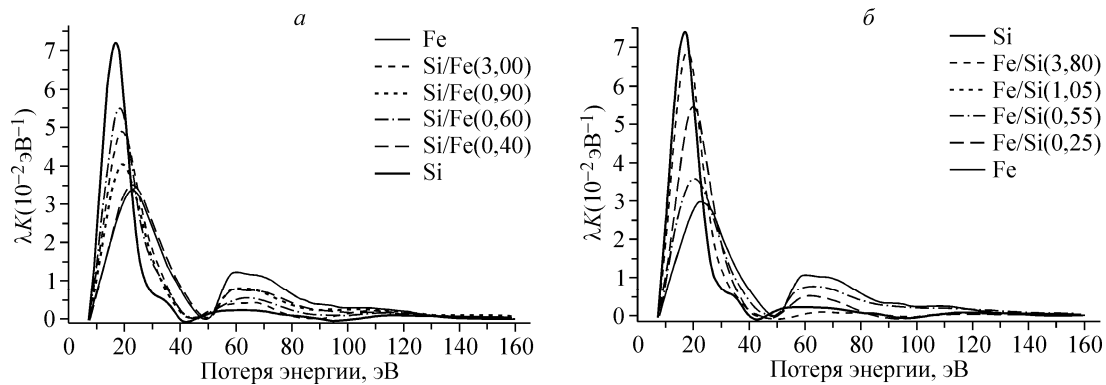


Рис. 2. Зависимость  $\lambda K$  от потерь энергии электронов в образцах системы Si/Fe( $d$ ) (а) и Fe/Si( $d$ ) (б),  $E_p = 1100$  эВ

Нахождение из экспериментальных спектров произведения средней длины неупругого пробега электронов  $\lambda$  на сечение неупругого рассеяния  $K(E_p, E_p - E)$ , где  $E_p$  — первичная энергия электрона, осуществляли в программном пакете QUASES™\_XS\_REELS (Quantitative Analysis of Surfaces by Electron Spectroscopy cross sections determined by REELS) [ 11 ] по формуле [ 11, 12 ]

$$\lambda K(E_p, E_p - E) = \frac{1}{c} [j(E) - \int_E^{E_p} \lambda K(E_p, E_p - E') j(E') dE'], \quad (1)$$

где  $c$  — площадь упругого пика. Обработку в указанной программе проводили после вычитания аппаратной функции и численного интегрирования исходных спектров.

На рис. 2, а показаны полученные таким образом графики зависимости произведения  $\lambda K$  от энергии потерь в нескольких образцах системы Si/Fe( $d$ ) с разной толщиной железа при  $E_p = 1100$  эВ. Здесь же представлены такие графики для чистых образцов железа и кремния. Полученные для них результаты хорошо согласуются с литературными данными.

Аналогичные зависимости для системы Fe/Si( $d$ ) приведены на рис. 2, б. Как видно из приведенных результатов, максимальные значения произведения средней длины неупругого пробега на сечение неупругого рассеяния электронов ( $\lambda K_{\max}$ ) и форма кривых существенно зависят от толщины верхнего слоя.

Для структуры Si/Fe( $d$ ), так же как и для структуры Fe/Si( $d$ ),  $\lambda K_{\max}$  при увеличении  $d$  приближаются по своим значениям к  $\lambda K_{\max}$  в материале верхнего слоя. Качественно полученные зависимости аналогичны тем, которые были ранее исследованы в образцах  $Fe_xSi_{1-x}$  с однородным распределением компонентов.

Так же как в случае однородных железокремниевых образцов [ 10 ], по значениям  $\lambda K_{\max}$  в чистых Fe и Si была построена градуировочная прямая, по которой определена атомная концентрация элементов в исследуемых слоистых структурах. В таблице приведены рассчитанные таким образом значения концентрации Fe и Si во всех исследуемых образцах при разной энергии первичных электронов. Здесь же указана средняя концентрация элементов и среднее квадратичное отклонение. Результаты вычислений показывают, что значения концентрации элементов верхнего слоя в исследуемых структурах, полученные из спектров при указанных  $E_p$ , отличаются от средней концентрации не более чем на 11 %.

В случае слоистых структур с резкими границами раздела следовало бы ожидать явной зависимости вычисленных значений концентрации элементов в поверхностном слое от энергии первичных электронов. Это связано с тем, что сечение неупругого рассеяния электрона с энергией  $E$ , прошедшего в твердом теле путь  $x$ , определяется функцией Пуассона [ 13 ] таким образом, что основной вклад в сечение неупругого рассеяния будут давать электроны, рассеянные на глубине  $\lambda/2$ . В нашем случае средняя длина свободного пробега электронов в Si и Fe увеличивается при изменении энергии с 600 до 1900 эВ приблизительно в 1,5 раза. Вследствие этого

Относительная концентрация атомов железа Si/Fe(*d*) и кремния Fe/Si(*d*) в слоистых структурах

<i>d</i> , нм	C <sub>Fe</sub> , отн. ед.			C <sub>Fe(сред.)</sub> , отн. ед.	S, отн. ед.	<i>d</i> , нм	C <sub>Si</sub> , отн. ед.			C <sub>Si(сред.)</sub> , отн. ед.	S, отн. ед.	
	E <sub>p</sub> = 600 эВ	E <sub>p</sub> = 1100 эВ	E <sub>p</sub> = 1900 эВ				E <sub>p</sub> = 600 эВ	E <sub>p</sub> = 1100 эВ	E <sub>p</sub> = 1900 эВ			
	Si/Fe( <i>d</i> )					Fe/Si( <i>d</i> )						
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,40	0,43	0,58	0,36	0,46	0,11	0,25	0,06	0,08	0,18	0,11	0,06	0,06
0,60	0,62	0,79	0,61	0,67	0,10	0,35	0,27	0,34	0,29	0,3	0,04	0,04
0,90	0,83	0,79	0,95	0,86	0,08	0,55	0,25	0,27	0,16	0,23	0,06	0,06
1,70	0,84	0,99	0,96	0,93	0,08	1,05	0,51	0,4	0,32	0,41	0,09	0,09
2,30	0,88	0,99	0,89	0,92	0,06	1,30	0,56	0,58	0,38	0,51	0,11	0,11
3,00	0,96	0,91	0,97	0,95	0,03	2,80	0,86	0,96	0,76	0,86	0,1	0,1
						3,80	0,87	0,99	0,81	0,89	0,09	0,09

должен увеличиваться вклад в сечение неупругого рассеяния электронов от более глубоких слоев структуры в сравнении с поверхностными слоями. Такой зависимости, как следует из полученных результатов, не наблюдается. Это подтверждает наше предположение о достаточно однородном распределении компонентов в поверхностном слое.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлено исследование формирования интерфейса двухслойных структур системы Fe—Si методом спектроскопии потерь энергии отраженных электронов. Проведен систематический анализ спектров потерь слоистых структур Fe/Si(*d*) и Si/Fe(*d*) с разной толщиной верхнего слоя, полученных при энергии первичных электронов 600, 1100 и 1900 эВ. Для количественного анализа спектров применена методика, ранее развитая для однородных железокремниевых образцов, основанная на определении из экспериментальных спектров потерь произведения средней длины неупругого свободного пробега на сечение неупругого рассеяния электронов. Определена относительная атомная концентрация железа и кремния в поверхностных слоях исследуемых структур. Полученные результаты показали, что при формировании слоев имеет место достаточно однородное распределение элементов в интерфейсе, причиной которого могут служить высокая взаимная диффузия и шероховатость границ раздела.

Работа выполнена в рамках комплексного интеграционного проекта СО РАН 3.5, программы ОФН РАН "Спинтроника", при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-03-00320), ФЦП по лоту 2007-3-1.3-24-01-286.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А. и др. Введение в физику поверхности / Отв. ред. В.И. Сергиенко; Ин-т автоматизации и процессов упр. ДВО РАН. – М.: Наука, 2006.
2. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М. Сиха. – М.: Мир, 1987.
3. Orłowski B.A., Kowalski B.J., Fronc K. et al. // J. Alloys and Compounds. – 2004. – **362**. – P. 202.
4. Van de Kruijs R.W.E., Rekveldt M.Th., Fredrikze H. et al. // Phys. Rev. B. – 2002. – **65**. – P. 064440.
5. Варнаков С.Н., Лепешев А.А., Овчинников С.Г. и др. // ПТЭ. – 2004. – № 6. – С. 125.
6. Варнаков С.Н., Комогорцев С.В., Bartolome J. и др. // ФММ. – 2008. – **106**, № 1. – С. 54.
7. Варнаков С.Н., Паршин А.С., Овчинников С.Г. и др. // ПЖТФ. – 2005. – **31**, № 22. – С. 1.
8. Лифшиц В.Г., Луняков Ю.В. Спектры ХПЭЭ поверхностных фаз на кремнии. – Владивосток: Дальнаука, 2004.
9. Egert B., Panzner G. // Phys. Rev. B. – 1984. – **29**, N 4. – P. 2091.
10. Паршин А.С., Александрова Г.А., Долбак А.Е. и др. // ПЖТФ. – 2008. – **34**, № 9. – С. 41.
11. [http:// www.quases.com](http://www.quases.com).
12. Tougaard S., Kraaer J. // Phys. Rev. B. – 1991. – **43**, N 2. – P. 1651.
13. Yubero F., Tougaard S. // Ibid. – 1992. – **46**, N 4. – P. 2486.