

ОХМ  
ВХ

Академия наук СССР  
Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии  
имени Н. С. Курнакова

---

На правах рукописи

БАСЧЕНКО ОЛЕГ АНАТОЛЬЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ УПРУГОГО РАССЕЯНИЯ ФОТОЭЛЕКТРОНОВ  
НА ИНТЕНСИВНОСТИ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫХ  
СПЕКТРОВ**

02.00.04 — физическая химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва — 1982

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова.

Научный руководитель — доктор химических наук, **Нефедов В. И.**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, старший научный сотрудник **Антошин Г. В.**; член-корреспондент АН УССР **Немошкаленко В. В.**

Ведущая организация — Институт физической химии АН СССР.

Защита диссертации состоится 14 апреля 1982 г. в 10 часов на заседании Специализированного совета по присуждению ученой степени кандидата наук К 002.37.01 в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: г. Москва, 117071, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан 12 марта 1982 г.

*Ученый секретарь Совета  
кандидат химических наук*

**И. Ф. АЛЕНЧИКОВА**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. Изучение химического состава поверхности твердого тела и распределения концентраций элементов по глубине образца в пределах слоя толщиной в несколько десятков ангстрем является одним из важных направлений современной физической химии. Возможность получения такого рода информации сделала метод рентгеноэлектронной спектроскопии одним из основных методов при исследовании катализаторов, процессов адсорбции, коррозии, сегрегации, флотации, реакций газов и жидкостей с поверхностью твердых тел, например, металлов и полупроводников.

Количественный анализ химического состава проводится на основе формулы:

$$I_{\infty} = K \cdot n \cdot \lambda_n \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (1),$$

где  $I_{\infty}$  -интенсивность рентгеноэлектронной линии,  $K$  -аппаратурный фактор,  $n$  -концентрация исследуемого элемента в образце,  $d\sigma/d\Omega$  -дифференциальное сечение фотоионизации,  $\lambda_n$  -длина свободного пробега фотоэлектронов без неупругих столкновений.

Для определения толщины сверхтонких поверхностных пленок  $D$  или значений  $\lambda_n$  обычно используются следующие формулы:

$$I_s = I_{\infty} \exp(-D/\lambda_n \cos \theta_{es}) \quad (2),$$

$$I_f = I_{\infty} [1 - \exp(-D/\lambda_n \cos \theta_{es})] \quad (3),$$

где  $\theta_{es}$  -угол вылета фотоэлектронов из образца относительно нормали к поверхности,  $I_s$  и  $I_f$  -интенсивности рентгеноэлектронных линий от подложки и от пленки соответственно.

Формулы (1-3) выведены при некоторых допущениях, одно из которых заключается в полном пренебрежении упругими столкновениями фотоэлектронов в материале образца. Вместе с этим, как показывают теоретические и экспериментальные данные по исследованию взаимодействий электронов с энергией 100-1000 эВ со свободными атомами и молекулами, сечения упругих и неупругих процессов примерно одинаковы и средний угол отклонения электрона при упругом рассеянии составляет несколько десятков градусов.

Полученные в диссертации результаты о степени влияния упругих столкновений фотоэлектронов в материале образца на угловые распределения интенсивностей рентгеноэлектронных спектров позволяют выяснить погрешность формул (1-3) и в области, где последние не справедливы (например, при углах  $\theta_{es}$ , близких к  $90^\circ$ ), проводить более корректную интерпретацию экспериментальных данных.

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ.** Диссертация посвящена созданию феноменологической модели процесса прохождения фотоэлектронов в твердых телах с учетом как неупругих, так и упругих столкновений, разработке численных методов решения соответствующих уравнений переноса и проведению на этой основе расчетов угловых распределений интенсивностей рентгеноэлектронных спектров для широкого набора параметров взаимодействий электронов с материалом образца.

**НАУЧНАЯ НОВИЗНА.** 1. Впервые выведено новое выражение для интенсивности рентгеноэлектронного спектра с учетом многократного упругого рассеяния фотоэлектронов в исследуемых образцах.

2. Разработан численный метод, основанный на процедуре Монте-Карло, решения уравнения переноса фотоэлектронов в твердом теле с учетом как неупругих, так и упругих столкновений.

3. Проведены расчеты угловых распределений интенсивностей рентгеноэлектронных спектров для широкого набора параметров неупругих и упругих взаимодействий фотоэлектронов с материалом образца.

4. Продемонстрирована возможность устранения на основе полученных данных тех противоречий, которые встречаются при интерпретации с помощью формул (1-3) экспериментальных результатов рентгеноэлектронных измерений.

**ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ РАБОТЫ.** Полученные результаты представляют практический интерес для определения: степеней покрытия, характеристик островной структуры поверхностных пленок, толщин тонких защитных пленок на металлах, толщин поверхностных химически модифицированных слоев на полупроводниках, толщин окисных пленок на металлах, - что необходимо для исследований как научного, так и прикладного характера.

**АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ.** Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на Всесоюзном Совещании "Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры и электронная структура металлов, сплавов и химических соединений" (Ижевск, 1979 г.), на семинаре спе-

циалистов социалистических стран по электронной спектроскопии (Дебрецен, Венгрия, 1980 г.), на школе-семинаре "Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры и химическая связь" (Тарту, 1980 г.), на XII съезде Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева (Баку, 1981 г.), на Всесоюзной школе по физике, химии и механике поверхности (Нальчик, 1981 г.), на ежегодных научных конференциях ИОНХ АН СССР им. Н. С. Курнакова (Москва, 1979, 1980 гг.), на Московских семинарах по рентгеноэлектронной и фотоэлектронной спектроскопии (1979, 1982 гг.).

ПУБЛИКАЦИИ. По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ.

ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертационная работа изложена на 173 страницах, состоит из введения, четырех глав, общих выводов и приложения. Число таблиц 16, число рисунков 21. Список цитируемой литературы включает 112 наименований работ отечественных и зарубежных авторов. В приложении приведены тексты программ на языке БЭСМ-АЛГОЛ.

В ПЕРВОЙ ГЛАВЕ диссертации (обзоре литературы) рассмотрены основные предположения и допущения, которые используются в настоящее время для количественной интерпретации рентгеноэлектронных данных. Приведен краткий вывод уравнений (1-3) и обсуждены более общие выражения для угловых распределений фотоэлектронов от образцов с произвольным профилем изменений концентраций элементов по глубине. Рассмотрены методы расчета двух основных параметров, необходимых для количественной интерпретации данных рентгеноэлектронной спектроскопии в рамках трехступенчатой модели фотоэмиссии электронов из твердого тела, — сечений фотоионизации  $\sigma$  и длин свободного пробега электронов без неупругих столкновений  $\lambda_n$ . Приведены таблица значений  $\sigma$  для уровней, наиболее часто встречающихся в практике рентгеноэлектронных исследований, и данные, необходимые для расчетов величин  $\lambda_n$  в приближении свободного электронного газа. Изложены результаты теоретических и экспериментальных исследований эффектов, находящихся за рамками простейшей модели фотоэмиссии электронов из твердого тела и обусловленных отражением и преломлением рентгеновского излучения на границе раздела вакуум-твердое тело и различными несовершенствами поверхностной пленки, такими как шероховатость и островная структура. Разобрана корректность пред-

положения о независимости затухания потока фотоэлектронов в твердом теле от расстояния до поверхности образца и о выполнении неравенства  $\lambda_n / \lambda_{hv} \ll 1$ , где  $\lambda_{hv}$  длина затухания рентгеновского излучения.

Из анализа литературных данных сделан вывод, что одно из допущений, на основе которого, в частности, выведены формулы (1-3), — полное пренебрежение упругим рассеянием фотоэлектронов — не обосновано. Это обстоятельство и определило выбор направления теоретических исследований, выполненных в настоящей работе.

Ниже излагаются основные результаты диссертации по главам.

## ГЛАВА 2. Теория переноса фотоэлектронов в твердом теле с учетом упругих и неупругих столкновений.

На основе кинетического уравнения Больцмана, которое описывает перенос частиц в среде с учетом рассеяния, впервые выведено выражение для угловых распределений интенсивностей рентгеновских спектров с учетом как неупругих, так и упругих столкновений фотоэлектронов в материале образца.

При этом предполагалось, что угловое распределение фотоэмиссии  $P_{hv}$  электронов под действием рентгеновского излучения сразу после взаимодействия фотона с исследуемым атомом в глубине образца описывается выражением:

$$P_{hv} = \frac{1}{4\pi} \left[ 1 - \frac{\beta}{2} \left( \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \right] \quad (4),$$

где  $\theta$  — угол между направлениями падения рентгеновского излучения на образец  $\Omega_{in}$  и вылета фотоэлектронов,  $\beta$  — параметр асимметрии. Формула (4) справедлива для процессов фотоионизации свободных атомов или молекул неполяризованным излучением и также может быть применена в случае фотоионизации внутренних уровней атомов твердого тела.

Вероятность  $P_{el}$  отклонения направления движения фотоэлектронов при упругом столкновении в материале образца на угол  $\gamma$  описывалась с помощью однопараметрической формулы:

$$P_{el} = \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{A^2 (1 + A^2)}{(A^2 + \sin^2 \frac{\gamma}{2})^2} \quad (5).$$

При  $A=0$  упругие столкновения не приводят к изменению направления движения электрона, при  $A=\infty$  упругое рассеяние изотропно.

Анализ кинетического уравнения переноса электронов в твёрдом теле с учётом неупругих и упругих столкновений методом разложения по столкновениям показал, что интенсивность линии рентгеноэлектронного спектра является сложной функцией следующих параметров:

$$I = F(\lambda_n, \lambda_e, A, \sigma, \beta, \bar{\Omega}_{in}, \bar{\Omega}_{es}) \quad (6),$$

где  $\bar{\Omega}_{es}$  - направление выхода фотоэлектронов из образца,  $\lambda_e$  - длина свободного пробега фотоэлектронов без упругих столкновений, а остальные параметры были определены выше.

В простейшем случае однородного плоского полубесконечного образца вместо формулы (I) имеем:

$$I_{\infty} = K \cdot n \cdot \sigma \cdot G \quad (7),$$

где

$$G = G(\lambda_n, \lambda_e, A, \beta, \bar{\Omega}_{in}, \bar{\Omega}_{es}) \quad (8).$$

Выражение (8) является функцией 8 параметров (направления  $\bar{\Omega}_{in}$  и  $\bar{\Omega}_{es}$  задаются двумя парами углов  $\theta_{in}$ ,  $\varphi_{in}$  и  $\theta_{es}$ ,  $\varphi_{es}$  соответственно) и может быть рассчитано только численными методами. Однако учёт цилиндрической симметрии задачи, свойств сечения дифференциального упругого рассеяния, задаваемого формулой (5), и выражения (4) для углового распределения фотоэлектронов, испускаемых атомами твёрдого тела в глубине образца под действием рентгеновского излучения, позволил значительно упростить формулу (8) до соотношения:

$$G = \lambda_n \left[ \left(1 + \frac{\beta}{2}\right) \cdot X - \frac{\beta}{2} \left( \cos^2 \theta_{in} Y_0 + \frac{\sin^2 \theta_{in}}{2} \cos \varphi_{in} Y_1 + \sin^2 \theta_{in} \cos^2 \varphi_{in} Y_2 + \sin^2 \theta_{in} \sin^2 \varphi_{in} Y_3 \right) \right] \quad (9),$$

где функции  $X$ ,  $Y_0$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$  и  $Y_3$  зависят от трёх параметров:  $\lambda_n/\lambda_e$ ,  $A$ ,  $\theta_{es}$  и, кроме того, связаны между собой соотношением:

$$Y_0 + Y_2 + Y_3 = X \quad (10).$$

Из сопоставления (8) и (9) видно, как значительно уменьшился объём вычислений, необходимый при расчёте угловых распределений интенсивностей рентгеноэлектронных спектров. Следует отметить, что зависимость  $G$  от  $\beta$  и  $\Omega_{in}$  удалось выразить аналитически, а диапазон изменений параметра  $\lambda_n/\lambda_e$  в (9) существенно меньше диапазона изменений соответствующей пары параметров в (8) —  $\lambda_n$  и  $\lambda_e$ . Именно сведение выражения (8) к виду (9) предоставило возможность не проводить расчёты для каждого конкретного случая геометрии эксперимента и для отдельных значений  $\lambda_n$ ,  $\lambda_e$ ,  $\beta$  и  $A$ , а считать компактный набор величин  $X$ ,  $Y_0$ ,  $Y_1$ ,  $Y_2$ , зависящих от трёх типов параметров и затем на основе этих данных проводить анализ влияния упругого рассеяния фотоэлектронов в материале образца на угловые распределения интенсивностей рентгеноэлектронных линий.

Необходимо подчеркнуть, что в случае однородного плоского полубесконечного образца учет упругого рассеяния фотоэлектронов приводит к формальной замене в уравнении (I) множителя  $d\sigma/d\Omega$ , описывающего угловое распределение фотоэлектронов для свободных атомов или молекул, на величину  $\sigma G/\lambda_n$ , характеризующую угловое распределение фотоэмиссии электронов из поверхности твёрдого тела.

Аналогичные теоретические исследования проведены для образцов, состоящих из массивных плоских подложек с нанесенными на них тонкими пленками толщиной  $D$ . Анализ решений соответствующих кинетических уравнений переноса методом разложения по столкновениям показал, что в этом случае интенсивность рентгеноэлектронной линии можно представить в виде:

$$I_{s(f)} = K \cdot n \cdot \sigma \cdot \lambda_{n,s(f)} \cdot G \left[ \left( \frac{\lambda_n}{\lambda_e} \right)_{s,f}, \frac{D}{\lambda_{n,f}}, A_{s,f}, \beta, \Omega_{in}, \theta_{es} \right] \quad (II),$$

где обозначения параметров те же самые, что и в уравнениях (8-9), а индексы  $s$  и  $f$  относятся к величинам, характеризующим взаимодействие электронов с материалами подложки и пленки соответственно. При этом зависимость  $G$  от параметров  $\Omega_{in}$  и  $\beta$  также можно выразить аналитически с помощью выражения типа (9). Следует отметить, что в этих случаях оказывается невозможным представить формулы для интенсивностей рентгеноэлектронных спектров от образцов, покрытых пленками, в видах, аналогичных выражениям (2-3). В



частности, учет упругого рассеяния приводит к полному нарушению экспоненциального характера затухания потока фотоэлектронов от подложки с ростом толщины покрывающей её пленки.

В этой же Главе подробно рассмотрен метод численного решения уравнений переноса для фотоэлектронов с учетом неупругих и упругих столкновений в материале образца — метод статистических испытаний или метод Монте-Карло. Этот метод имеет простой физический смысл и основан на том факте, что прохождение частиц через вещество является случайным процессом. При этом каждый элемент траектории частицы, например, фотоэлектрона — длина свободного пробега до упругого или неупругого соударения, угол рассеяния при упругом столкновении и т.п. — характеризуется случайной величиной, имеющей известное распределение. Используя существующие алгоритмы получения на ЭВМ случайных чисел с произвольным задаваемым распределением, можно получать случайные значения элементов траекторий и тем самым — случайные реализации траекторий частиц в веществе, эквивалентные в статистическом смысле траекториям реальных частиц. Полученную таким образом совокупность траекторий можно затем использовать для вычисления требуемых характеристик потока частиц, в частности, угловых распределений интенсивностей потока фотоэлектронов на границе вакуум-образца.

Подробно рассмотрен выбор наиболее экономичных алгоритмов моделирования: случайных чисел с равномерным распределением в интервале от 0 до 1, распределений источников фотоэлектронов по глубине образца и элементов траекторий электронов: длины свободного пробега электронов до упругого или неупругого столкновения, направлений движения электронов после фотоионизации и после упругого столкновения.

При расчетах методом Монте-Карло интенсивности и угловые распределения потоков фотоэлектронов оцениваются по количеству построенных траекторий, которые оканчиваются на поверхности образца. При этом погрешность теоретических значений интенсивностей рентгеноэлектронных линий в полной аналогии с экспериментом определяется величиной дисперсии числа траекторий "фотоэлектронов", вышедших под определенным углом из поверхности образца.

Для реализаций метода Монте-Карло решения уравнений пере-

носа фотоэлектронов с учётом упругих и неупругих столкновений были написаны программы на алгоритмическом языке Алгол для вычислительной машины БЭСМ-6. Программы составлены для расчёта угловых распределений интенсивностей рентгеноэлектронных спектров: 1) от плоских однородных образцов; 2) от подложек с нанесенными на них тонкими плёнками; 3) от плёнок, покрывающих плоский массивный образец. Тексты программ приведены в Приложении.

ГЛАВА 3. Влияние упругого рассеяния фотоэлектронов на угловое распределение интенсивностей рентгеноэлектронных линий от однородных образцов.

В начале главы проведен анализ величин параметров упругих и неупругих взаимодействий электронов с кинетической энергией 100-1000 эВ с веществом образца. Из-за отсутствия такого типа данных для твёрдого тела использовались литературные теоретические и экспериментальные данные по изучению взаимодействия электронного пучка со свободными атомами. В предыдущей главе показано, что необходимыми для расчёта угловых распределений интенсивностей рентгеноэлектронных спектров параметрами являются  $\lambda_n/\lambda_e$  и  $A$ , последний из которых характеризует вид дифференциального сечения упругого рассеяния электронов (см. формулу (5)). С помощью выражения (5) можно легко найти, что параметр  $A$  связан со значением среднего угла рассеяния  $\langle \chi \rangle$  при упругом столкновении следующим соотношением:

$$\langle \chi \rangle = \pi A^2 (\sqrt{1 - 1/A^2} - 1) \quad (12).$$

Значения параметров  $\langle \chi \rangle$ ,  $A$  и  $\lambda_n/\lambda_e$ , рассчитанные по литературным данным для некоторых атомов, приведены в таблице I. Как следует из этой таблицы, в области кинетических энергий фотоэлектронов 100-1000 эВ, наиболее важной для практики количественных исследований химического состава образцов методом рентгеноэлектронной спектроскопии, отношение длин свободного пробега без неупругих и без упругих столкновений -  $\lambda_n$  и  $\lambda_e$  соответственно - изменяется довольно в узком диапазоне: от 0,5 до 2,0. При этом параметр  $A$  изменяется в интервале от 0,1 до 0,6, что соответствует интервалу изменений среднего угла рассеяния электронов при упругом столкновении от  $20^\circ$  до  $60^\circ$ .

Таблица I.

Параметры упругих и неупругих взаимодействий электронов с кинетическими энергиями  $E$  со свободными атомами с зарядом ядра  $Z$ .

$Z$	$E$ (эВ)	$\langle \gamma \rangle (^\circ)$	$A$	$\lambda_n / \lambda_e$
6	100	49	0,4	1,16
	250	31	0,21	1,26
	500	22	0,14	1,33
	1000	17	0,11	1,48
18	100	56	0,51	1,24
	250	42	0,32	1
	500	29	0,2	1,21
	1000	20	0,13	1,4
54	100	60	0,58	0,45
	250	37	0,27	0,9
	500	28	0,19	1,17
	1000	24	0,16	1,56
80	100	35	0,25	1,23
	250	30	0,2	1,37
	500	40	0,3	1,61
	1000	39	0,29	1,53

Методом Монте-Карло, описанным в Главе 2, проведены расчеты угловых распределений рентгеноэлектронных спектров от плоских однородных полубесконечных образцов при следующих параметрах взаимодействия электронов с веществом:  $\lambda_n / \lambda_e = 2, 0; 1, 0$  и  $0, 5$ ;  $A = 0, 05; 0, 15; 0, 25$  и  $0, 5$ : В каждом случае рассчитывалось примерно  $10^5$  траекторий, при этом максимальная погрешность полученных результатов при доверительной вероятности 0,682 составила 3%.

На рис. I представлено рассчитанное методом Монте-Карло угловое распределение фотоэлектронов  $I_{\beta_0}$  от плоского образца при  $\beta = 2$

(см. формулу (4)) ,  $A=0,25$  и  $\lambda_n/\lambda_e = 1$ . Предполагалось, что направления падения рентгеновского излучения  $\Omega_{in}$  и выхода фотоэлектронов  $\Omega_{es}$  лежат в плоскости, проходящей через нормаль к поверхности образца. Из рис. I видно, что упругое рассеяние приводит к

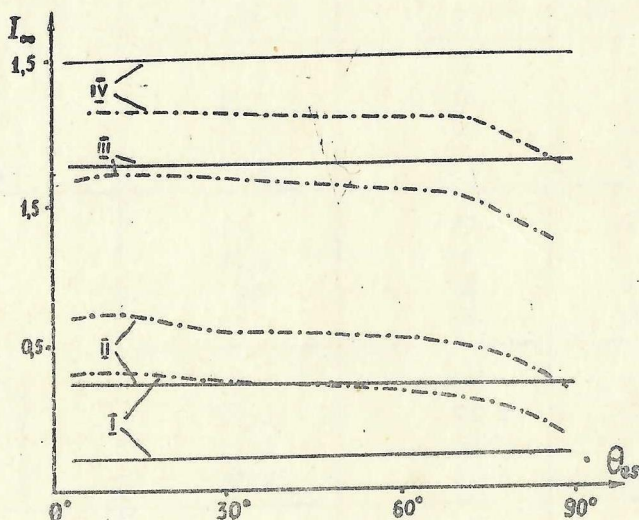


Рис. I. Угловые распределения интенсивностей фотоэлектронов  $I_\infty$  от однородного образца при различных углах  $\theta$  между направлениями  $\Omega_{in}$  и  $\Omega_{es}$  :  $\theta = 15^\circ$  (I),  $30^\circ$  (II),  $60^\circ$  (III) и  $90^\circ$  (IV). (—) при пренебрежении упругим рассеянием, (---) расчет методом Монте-Карло.

к двум эффектам. Во-первых, происходит некоторая изотропизация углового распределения относительно угла  $\theta$  по сравнению с первоначальным угловым распределением фотоэлектронов сразу после процесса фотоионизации. Последнее полностью сохраняется при вычислениях угловых распределений фотоэлектронов с учетом только неупругих столкновений и описывается формулой (4). Этот эффект изотропизации особенно заметен при малых значениях  $\theta$  и при углах  $\theta$ , близких к  $90^\circ$  (см. рис. I).

Во-вторых, как следует из рис. I, упругое рассеяние приводит к

уменьшению интенсивности фотоэлектронов при углах вылета  $\theta_{es}$ , близких к  $90^\circ$ . Вместе с этим при не очень больших значениях углов  $\theta_{es}$  существует такой угол  $\theta \approx 50^\circ - 60^\circ$ , при котором величина интенсивности потока фотоэлектронов примерно одинакова как при учете, так и без учета упругого рассеяния.

Трудность экспериментальной проверки второго из отмеченных выше эффектов связана с тем, что уменьшение интенсивности фотоэлектронов от однородного образца при больших значениях  $\theta_{es}$  может быть вызвано тонкой пленкой загрязнений поверхности образца, а также может быть обусловлено аппаратурными факторами - превышением проекции входной щели анализатора на плоскость образца площади образца, облученной рентгеновским излучением.

Проверка же изотропизации упругим рассеянием первоначального углового распределения фотоэлектронов стала возможна после появления серийно выпускаемых рентгеноэлектронных спектрометров с вращающимся анализатором электронов. С помощью такого типа спектрометра *ADES-400* нами были измерены отношения интенсивностей двух рентгеноэлектронных линий  $Al\ 2s(\beta=2)$  и  $Al\ 2p$  ( $\beta=0,96$ ) от тонкой алюминиевой фольги толщиной несколько микрон, облучаемой излучением  $Al\ K_\alpha$ . В процессе измерений угол между направлениями  $\Omega_{in}$  и  $\Omega_{es}(\theta)$  изменялся в диапазоне от  $0^\circ$  ( $180^\circ$ ) до  $90^\circ$ . При этом угол выхода фотоэлектронов  $\theta_{es}$  поддерживался постоянным, что обеспечивало независимость получаемых экспериментальных данных от степени загрязнения поверхности образца посторонними веществами. Толщина алюминиевой фольги была настолько малой, что измерения могли проводиться при падении рентгеновского излучения на поверхность образца, противоположной той поверхности, с которой вылетают фотоэлектроны.

Отношения интенсивностей линий  $Al\ 2s$  и  $Al\ 2p$  также рассчитывались на основе теории, не учитывающей упругое рассеяние фотоэлектронов, по формуле (4) и методом Монте-Карло при следующих параметрах:  $\lambda_n / \lambda_e = 1$  и  $A=0,15$ .

Полученные экспериментальные и теоретические данные представлены на рис.2. Как следует из этого рисунка, учет упругого рассеяния существенно улучшает согласие теории с экспериментом.

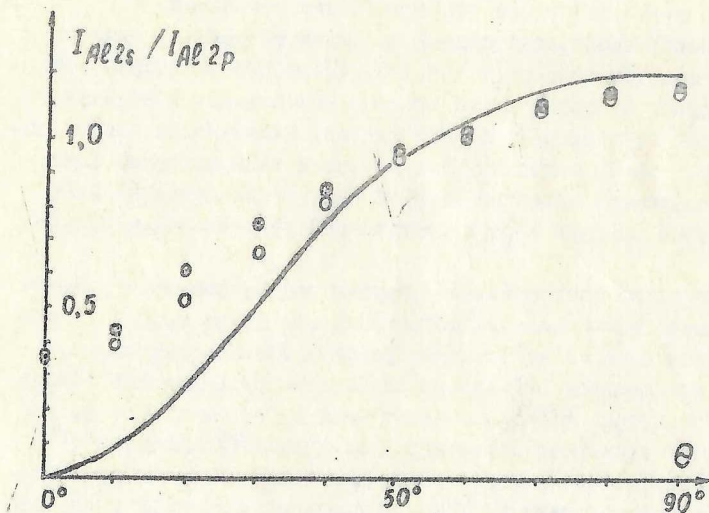


Рис.2. Отношение интенсивностей рентгеноэлектронных линий  $Al 2s$  и  $Al 2p$  : ● — эксперимент, ○ — расчет методом Монте-Карло, (—) теория без учета упругого рассеяния. Значения  $I_{Al 2s} / I_{Al 2p}$  при  $\theta = 55^\circ$  приняты за 1,0.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что применение формулы (I) для количественного анализа поверхности твердых тел методом рентгеноэлектронной спектроскопии не совсем корректно. При обычно используемой геометрии эксперимента  $\theta = 90^\circ$  и  $\theta_{e_s} = 45^\circ$  и при типичных значениях параметров упругих и неупругих взаимодействий электронов с энергией 100–1000 эВ с веществом учет упругого рассеяния приводит к поправкам порядка 15–20%. Однако в некоторых специальных случаях: малые значения  $\theta$ , близкие к  $90^\circ$  углы  $\theta_{e_s}$ , пренебрежение упругим рассеянием может приводить к значительным ошибкам при расчетах интенсивностей рентгеноэлектронных линий по формуле (I), особенно для  $S$ -уровней, для которых  $\beta = 2$ .

ГЛАВА 4. Влияние упругого рассеяния фотоэлектронов на угловые распределения интенсивностей рентгеноэлектронных спектров от образцов, покрытых тонкими пленками.

С использованием описанного в главе 2 метода Монте-Карло проведены расчеты угловых распределений интенсивностей фотоэлектронов от массивного образца, покрытого пленками различных толщин. Параметры взаимодействия электронов с материалами пленки и подложки полагались следующими:  $(\lambda_n/\lambda_e), f=1, A_f=0,2$  и  $A_s=0,25$ . Полученные результаты для случая  $\beta'=1, \theta=90^\circ$  представлены на рис.3. Как видно из этого рисунка, искривление траек-

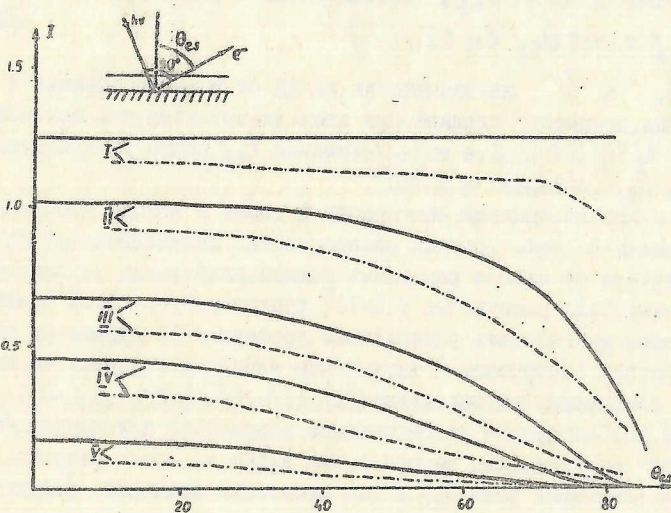


Рис.3. Угловые распределения интенсивностей  $I$  фотоэлектронов от образца, покрытого пленками различных толщин  $D/\lambda_n, f=0$  (I);  $0,2$  (II);  $0,6$  (III);  $1,0$  (IV);  $2,0$  (V): (—) при пренебрежении упругим рассеянием, (---) расчет методом Монте-Карло.

торий фотоэлектронов в материале пленки вследствие упругих столкновений приводит к двум эффектам. Во-первых, при небольших значениях  $\theta_{es}$  путь электрона от подложки до выхода на поверхность об-

разца становится больше, чем  $D/\cos \theta_{es}$ . В результате интенсивность рентгеноэлектронной линии подложки затухает сильнее, чем это следовало ожидать исходя из выражения (2), полученного при пренебрежении упругими столкновениями. Во-вторых, при углах  $\theta_{es}$ , близких к  $90^\circ$ , наоборот, путь фотоэлектронов оказывается меньше, чем  $D/\cos \theta_{es}$ . В этом случае существенный вклад в величину интенсивности дают фотоэлектроны, идущие после фотоионизации образца по направлениям, близким к нормали поверхности образца, и затем испытавшие упругое рассеяние на большой угол недалеко от покрывающей образец пленки. При формальном применении уравнения (2) к рассчитанным методом Монте-Карло данным отношение толщины пленки к  $\lambda_{n,f}(t_{ef})$  находится из соотношения:

$$t_{ef} = \cos \theta_{es} \ln(I_0/I) \quad (13)$$

где  $I_0$  и  $I$  — интенсивности линий от чистого образца и от образца, покрытого пленкой. При этом оказывается, что при малых  $\theta_{es}$   $t_{ef} > D/\lambda_{n,f}$ , а затем значения  $t_{ef}$  резко уменьшаются при углах  $\theta_{es}$ , больших  $\approx 60^\circ-70^\circ$ .

С использованием описанного в главе 2 метода Монте-Карло проведены расчеты угловых распределений интенсивностей фотоэлектронов от пленок различных толщин, нанесенных на плоскую подложку. Было рассчитано  $1,5 \cdot 10^6$  траекторий, при этом статистическая погрешность результатов составила 1%. Параметры взаимодействия электронов с материалом пленки и подложки полагались следующими (см. выражение (II)):  $(\lambda_n/\lambda_e)_{s,f} = 1$ ,  $A_f = 0,2$  и  $A_s = 0,25$ . Полученные теоретические результаты для случая  $\beta = 1$  и  $\theta = 90^\circ$  представлены на рис. 4. Как видно из этого рисунка, при малых значениях угла  $\theta_{es}$  и для небольших значений толщины пленки влияние упругого рассеяния фотоэлектронов на угловое распределение интенсивностей рентгеноэлектронных спектров мало. Однако с ростом толщины пленки и при больших значениях угла выхода  $\theta_{es}$  влиянием упругого рассеяния уже пренебречь нельзя. Как следует из результатов проведенных расчетов, угловое распределение интенсивностей фотоэлектронов в этих случаях не описывается выражением (3), выведенным при пренебрежении упругими столкновениями фотоэлектронов в веществе пленки. При формальном применении выражения (3) к рассчитанным методом Монте-Карло данным



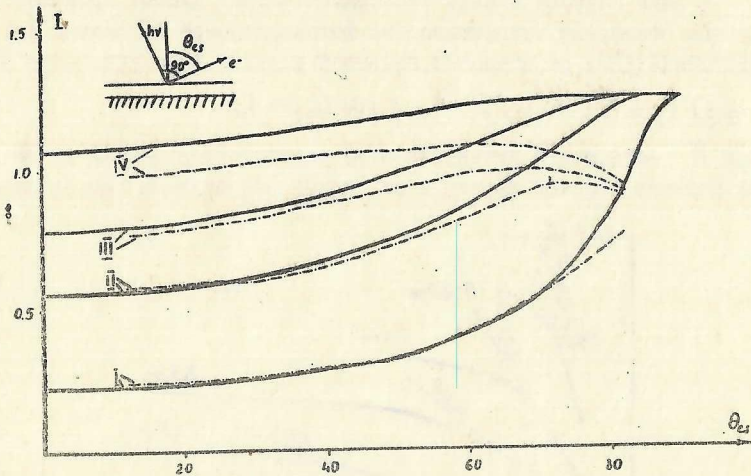


Рис.4. Угловые распределения интенсивностей  $I$  фотоэлектронов от пленок различных толщин  $D/\lambda_{n,f} = 0,2$  (I);  $0,6$  (II);  $1,0$  (III);  $2,0$  (IV): (—) при пренебрежении упругим рассеянием, (---) расчет методом Монте-Карло.

отношение толщины пленки  $D$  к длине свободного пробега фотоэлектронов без неупругих столкновений в веществе пленки  $\lambda_{n,f}$  ( $t_{ef}$ ) находится на основе метода наименьших квадратов с использованием соотношения:

$$\sum_i \{ I_i - [1 - \exp(-t_{ef} / \cos \theta_{es,i})] \}^2 = \min \quad (14).$$

где  $I_i$  — рассчитанная интенсивность фотоэлектронов, вышедших под углом  $\theta_{es,i}$ . При этом оказывается, что получаемые значения  $t_{ef}$  зависят от диапазона используемых при анализе углов выхода  $\theta_{es}$  и могут значительно отличаться от действительных значений  $D/\lambda_{n,f}$ . При расширении набора углов  $\theta_{es}$  происходит

рост значения  $t_{ef}$ , которое для данных, изображенных на рис. 4, достигает примерно  $1,5 D/\lambda_{n,f}$ .

В ряде случаев анализ экспериментальных данных проводится на основе отношения интенсивностей фотоэлектронов от пленки  $I_f$  (см. уравнение (3)) и от подложки, покрытой пленкой,  $I_s$  (см. уравнение (2)):

$$I_f/I_s = R [\exp(D/\lambda_{n,f} \cos \theta_{es}) - 1] \quad (15)$$

где  $R$  — отношение интенсивностей рентгеноэлектронных линий от бесконечно толстой пленки и от чистой подложки. На рис. 5а пред-

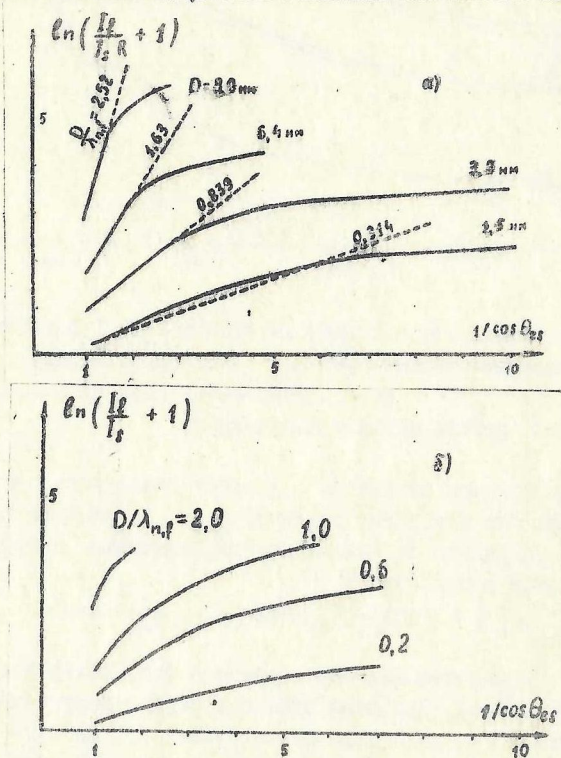


Рис. 5. Зависимость  $\ln[I_f/(I_s \cdot R) + 1]$  от  $1/\cos \theta_{es}$  (см. уравнение (15)): а) (—) эксперимент, (---) теория без учета упругого рассеяния; б) (—) расчет методом Монте-Карло.

ставлены литературные экспериментальные данные для образцов из Si, покрытых слоями окисла различной толщины, и результаты расчетов по формуле (15), выведенной без учета упругого рассеяния. На рис. 56 представлены результаты расчетов методом Монте-Карло. Из сопоставления этих рисунков следует, что нелинейность построенной по экспериментальным данным зависимости  $\ln[I_p/(I_0 R) + 1]$  от  $1/\cos\theta_{e3}$  можно объяснить влиянием упругого рассеяния фотоэлектронов в материале пленки.

В работе Эшли и Андерсона (*J. Electron Spectrosc.*, 1981, 24, № 2, p. 127-148) проведены расчеты длин свободного пробега электронов без неупругих столкновений  $\lambda_n$  и тормозной способности электронов для SiO<sub>2</sub> в области энергий от 0,1 до 10 кэВ. Обнаружено, что в области  $\approx 1$  кэВ теоретические значения  $\lambda_n$  больше экспериментальных на  $\approx 20\%$ . С ссылкой на наши работы эти авторы отметили, что наиболее вероятным источником расхождения между теорией и экспериментом является пренебрежение при анализе рентгеноэлектронных данных влиянием упругого рассеяния фотоэлектронов в материале образца.

Для того, чтобы иметь возможность учета влияния упругого рассеяния фотоэлектронов для произвольных материалов, методом Монте-Карло нами были проведены расчеты интенсивностей рентгеноэлектронных линий от подложек, покрытых пленками толщин  $t = D/\lambda_{n,f}$  от 0,2 до 3,0. При этом параметры упругого и неупругого взаимодействий электронов с веществом пленки варьировались в диапазонах:  $A_f = A$  - от 0,5 до 0,05 и  $(\lambda_n/\lambda_e)_f = \lambda_n/\lambda_e$  - от 0,5 до 2. Угол  $\theta$  полагался равным 90°. В каждом случае моделировалось  $\approx 1-5 \cdot 10^5$  траекторий до достижения величиной максимальной статистической погрешности результатов границы в 3%. По рассчитанным интенсивностям с помощью уравнения (13) определялись значения  $t_{ef}$ , которые вследствие упругого рассеяния зависят от следующих параметров:  $t$ ,  $\lambda_n/\lambda_e$ ,  $A$ ,  $\beta$  и  $\theta_{e3}$ . С помощью метода наименьших квадратов к таким образом найденным

$t_{ef}$  подбиралась функция  $F_1$  этих параметров:

$$t_{ef} = t / F_1(t, \lambda_n/\lambda_e, A, \beta) \quad (16)$$

вида:

$$F_1 = 1 + Q \left( \sum_{i=1}^p A_i f_i \right) \quad (17)$$

где:

$$Q = A^a (\lambda_n / \lambda_e)^b \quad (18)$$

и

$$f_1 = 1,0; f_2 = \beta; f_3 = t; f_4 = t^2; f_5 = t \cdot \beta; f_6 = t^3; f_7 = t^2 \beta; \quad (19)$$

при различных  $\theta_{es}$ . Результаты подбора коэффициентов а, в, и  $A_i$  ( $i = 1-7$ ) представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Результаты подбора коэффициентов для функции  $F_1$  (см. выражения (17) и (16)) методом наименьших квадратов.

$\theta_{es}^{(0)}$	7,5	22,5	37,5	52,5	67,5	82,5
а	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5	0,2
в	0,9	0,6	0,7	0,6	0,6	0,1
$A_1$	-0,278	-0,314	-0,264	-0,319	-0,399	-0,216
$A_2$	-0,041	-0,049	-0,045	-0,036	-0,036	-0,036
$A_3$	-0,06	-0,042	-0,102	0,028	0,338	1,054
$A_4$	0,011	-0,038	0,048	0,005	-0,03	-0,258
$A_5$	0,023	0,025	0,017	-0,005	-0,044	-0,103
$A_6$	-0,002	0,012	-0,008	-0,002	-0,009	0,016
$A_7$	-0,004	-0,004	-0,003	0,002	0,012	0,025

Таблица 3.

Результаты подбора коэффициентов для функции  $F_2$  (см. выражения (20) и (21)) методом наименьших квадратов.

$\theta_{es}^{(0)}$	7,5	22,5	37,5	52,5	67,5	82,5
а	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5	0,25
в	0,9	0,6	0,7	0,6	0,6	0,1
$A_1$	-0,278	-0,296	-0,263	-0,309	-0,415	-0,19
$A_2$	-0,042	-0,049	-0,044	-0,032	-0,015	0,017
$A_3$	-0,019	-0,056	-0,044	-0,012	0,266	1,274
$A_4$	-0,014	-0,007	0,001	-0,007	0,079	0,626
$A_5$	0,016	-0,017	0,01	-0,013	-0,107	-0,469
$A_6$	0,003	0,002	0,001	-0,002	-0,041	-0,597
$A_7$	-0,002	-0,002	-0,001	0,003	0,035	0,258

К этим же значениям  $t_{ef}$  методом наименьших квадратов подбиралась также функция  $F_2$ , зависящая от параметров  $t_{ef}, \lambda_n/\lambda_e, A, \beta$ :

$$t_{ef} = t / F_2(t_{ef}, \lambda_n/\lambda_e, A, \beta) \quad (20)$$

и имеющая вид:

$$F_2 = 1 + Q \left( \sum_{j=1}^7 A_j f_j \right) \quad (21),$$

где  $Q$  находится из уравнения (18), а функции  $f_j$  - из системы (19), в которой, однако, везде величина  $t$  заменена на  $t_{ef}$ . Результаты подбора коэффициентов  $a, v$  и  $A_j (j=1-7)$  представлены в таблице 3.

Формулы (16-21) и данные таблиц 2 и 3 дают всю необходимую информацию для обработки экспериментальных угловых распределений фотоэлектронов от образца, покрытого пленкой, с учетом как неупругих, так и упругих столкновений во всем практически интересном для рентгеноэлектронной спектроскопии диапазоне взаимодействий электронов с твердым телом. Действительно, с помощью выражения (20), подставляя в него экспериментальные значения  $t_{ef}$  (например, при  $\theta_{es} = 37,5^\circ$ ), можно найти  $t$ . Затем, с помощью формулы (16) можно вычислить значения  $t_{ef}$  при различных  $\theta_{es}$ , используя уже известное значение  $t$ . На рис. 6 представлены результаты та-

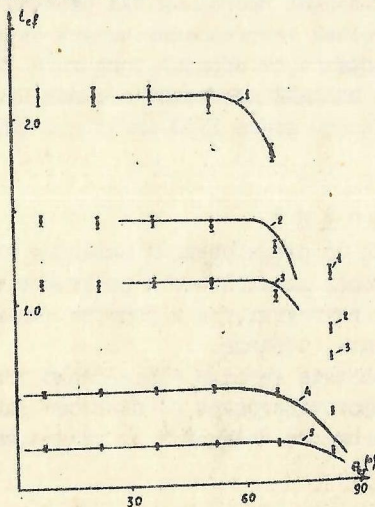


Рис. 6. Сопоставление экспериментальных литературных данных (—) и теоретических зависимостей (—)  $t_{ef}$  от  $\theta_{es}$ , полученных на основе выражений (15) и (20): кривые 1-3 для системы  $SiO_2-Si$  и 4-5 для  $C-Au$ .

кой обработки литературных экспериментальных данных по исследованиям тонкой пленки окисла  $SiO_2$  на подложке  $Si$  и пленки углеродородных загрязнений  $C$  на плоском золотом образце. Из этого рисунка видно, что нелинейность построенных по экспериментальным данным зависимостей  $t_{ef}$  от  $\theta_{es}$  объясняется влиянием упругого рассеяния фотоэлектронов в материале пленки на угловые распределения интенсивностей рентгеноэлектронных линий. Следует отметить, что для изображенных на рис. 6 данных I-5 значения  $t_{ef}/t$  составили при  $\theta_{es} = 37,5^\circ$ : I, 2; I, 19; I, 18; I, 17; I, 13.

До сих пор экспериментальные данные обычно анализировались только на основе формулы (2), выведенной при учете только неупругих взаимодействий электронов с материалом пленки. При этом зависимость  $t_{ef}$  от  $\theta_{es}$  приписывалась различным типам несовершенств поверхности образца: шероховатости, островной структуре, и по ней проводились, в частности, оценки степеней заполнения поверхности подложки веществом пленки. Полученные в настоящей работе результаты свидетельствуют о том, что для корректной интерпретации данных рентгеноэлектронной спектроскопии необходимо учитывать влияние упругих столкновений фотоэлектронов в материале пленки на угловые распределения интенсивностей рентгеноэлектронных спектров.

В Приложении приведены составленные программы для расчета угловых распределений интенсивностей рентгеноэлектронных спектров от плоского однородного образца, от образца, покрытого пленкой, и от пленки, нанесенной на плоский массивный образец. Программы написаны на алгоритмическом языке БЭСМ-Алгол для вычислительной машины БЭСМ-6.

## В В О Д И

1. С помощью метода разложения по столкновениям выведено новое выражение для угловой зависимости интенсивности рентгеноэлектронного спектра с учетом как неупругих, так и упругих столкновений фотоэлектронов в материале образца.
2. Составлены программы для расчета методом Монте-Карло угловых распределений интенсивностей фотоэлектронов от плоского однородного образца, от образца, покрытого пленкой и от пленки, нанесенной на плоскую подложку.

3. В широкой области значений параметров взаимодействия фотоэлектронов с веществом образца проведены расчеты интенсивностей рентгеноэлектронных спектров и проанализированы основные эффекты, связанные с влиянием упругих столкновений фотоэлектронов на угловые распределения интенсивностей рентгеноэлектронных линий.

4. Для случая однородного плоского образца найдено, что упругое рассеяние приводит к изотропизации первоначального углового распределения фотоэлектронов, которое имеет место сразу после процесса фотоионизации. Установлено хорошее согласие предложенной теории с экспериментальными данными по исследованию отношения интенсивностей рентгеноэлектронных линий  $Al\ 2s$  и  $Al\ 2p$  для тонкой алюминиевой фольги. Показана роль учета упругого рассеяния для правильной интерпретации данных рентгеноэлектронного определения химического состава поверхности твердых тел.

5. С использованием метода наименьших квадратов построена 9-ти параметрическая функция, описывающая рассчитанные методом Монте-Карло угловые распределения интенсивностей фотоэлектронов от образцов, покрытых пленками различных толщин. Интенсивности, рассчитанные с помощью этой функции, находятся в хорошем согласии с экспериментом для тонких пленок  $SiO_2$  на  $Si$ , углеводородов на  $Au$ .

6. Установлено, что учет упругого рассеяния фотоэлектронов необходим при определении толщин сверхтонких пленок, степеней заполнения поверхности адсорбатов, длин свободного пробега электронов в твердом теле с помощью рентгеноэлектронной спектроскопии.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Vaschenko O.A., Nefedov V.I. Role of multiple elastic scattering of electrons for the quantitative analysis and the determination of thicknesses of fine films by the ESCA. Proceedings of the Conference "Surface Analysis 79" (Karlovy Vary, Czechoslovakia), p.28/1.

2. Басченко О.А., Нефедов В.И. Многократное упругое рассеяние электронов и угловое распределение интенсивностей в рентгеноэлектронных спектрах. Тезисы докладов Совещания "Рентгеновские и рентгеноэлектронные спектры и электронная структура металлов, сплавов и химических соединений". (Ижевск, 1979), с.10.

3. Baschenko O.A., Nefedov V.I. Relative intensities in X-ray photoelectron spectra. Part IV. The effect of elastic scattering in a solid on the free path of electrons and their angular distribution. - J. Electron Spectrosc., 1979, v.17, N 6, p.403-420.
4. Baschenko O.A., Nefedov V.I. Relative intensities in X-ray photoelectron spectra. Part VII. The effect of elastic scattering in a solid on the angular distribution of photoelectrons escaping from samples covered with thin films of various thickness. - J. Electron Spectrosc., 1980, v.21, N 2, p.153-169.
5. Басченко О.А. Расчет угловых распределений интенсивностей рентгеноэлектронных спектров с учетом упругих рассеяний фотоэлектронов в твердом теле. Тезисы докладов XII Всесоюзного совещания по рентгеновской и электронной спектроскопии. (Львов, 1981 г.), с.260-261.
6. Нефедов В.И., Басченко О.А., Клещевников А.М. Рентгеноэлектронное исследование поверхности твердых тел. Тезисы докладов XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. (Баку, 1981 г.), т.3, с.247.
7. Басченко О.А., Нефедов В.И. Влияние упругого рассеяния фотоэлектронов на определение толщины сверхтонких пленок по относительным интенсивностям рентгеноэлектронных спектров. Тезисы докладов Всесоюзной школы по физике, химии и механике поверхности. (Нальчик, 1981 г.), с.137.
8. Басченко О.А., Нефедов В.И. Влияние упругого рассеяния фотоэлектронов на определение толщины сверхтонких поверхностных пленок. Металлофизика, 1982. - т.4, №1, с.61-68.
9. Басченко О.А., Нефедов В.И. Эффективные длины свободного пробега фотоэлектронов в плоских пленках. - Поверхность, 1982. - т.1, № 2, с.87-93.

Бас



Т-03378 от 4.3.82 г.      Зак. 158      Объем 1,5 п. л.      Тираж 100

---

Типография МХТИ им. Д. И. Менделеева