

## РЕАЛИЗАЦИЯ МЕТОДА СТОЯЧИХ РЕНТГЕНОВСКИХ ВОЛН В ГЕОМЕТРИИ СКОЛЬЗЯЩЕГО ВЫХОДА ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ СИНХРОТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ

*Сафонов Антон Игоревич (safonovanton1996@mail.ru), Якунин Сергей Николаевич*

ФГБУ «НИЦ Курчатовский институт», Москва

Используя оптический принцип взаимности, демонстрируется новый подход к методу стоячих рентгеновских волн без сканирования по углу, заключающийся в регистрации флуоресцентного излучения в геометрии «скользящего выхода», в основе которого лежит эффект интерференции характеристического флуоресцентного рентгеновского излучения на внутренних границах структуры, ведущий к появлению т. н. линий Косселя. Основной идеей данного подхода является покадровая регистрация флуоресцентного излучения без перестройки параметров экспериментальной схемы (углы, энергии). Разработан и реализован алгоритм, реализующий спектральный анализатор на основе рентгеновских ПЗС-камер. Продемонстрированы результаты работы алгоритма в новой геометрии метода стоячих рентгеновских волн для анализа особенностей структуры планарных систем. Сложная структура флуоресцентного сигнала, измеренная в скользящих углах, может быть использована для определения профилей распределения атомов в слоистых системах или атомных позиций в кристаллической решетке.

**Ключевые слова:** метод стоячих рентгеновских волн, флуоресцентный детектор, ПЗС-камера.

## IMPLEMENTATION OF X-RAY STANDING WAVES METHOD WITH GRAZING EMISSION OF X-RAY FLUORESCENCE FOR SYNCHROTRON INVESTIGATIONS OF THIN FILMS

*Safonov Anton Igorevich (safonovanton1996@mail.ru), Yakunin Sergey Nikolaevich*

NRC «Kurchatov Institute», Moscow

Using the optical principle of reciprocity, we demonstrate a new approach to the method of standing X-ray waves without angle scanning, which consists in detecting fluorescent radiation in a «grazing emission» geometry, which is based on the effect of interference of characteristic fluorescent X-ray radiation at internal boundaries of the structure, leading to the appearance of the so-called Kossel-lines. The main idea of this approach is frame-by-frame recording of fluorescent radiation without restructuring the parameters of the experimental setup (angles, energies). An algorithm that implements a spectrum analyzer based on X-ray CCD cameras has been developed. In this work we demonstrate the results of the algorithm in new geometry of the method of X-ray standing waves for the analysis of structural features of planar systems. The complex structure of the fluorescent signal, measured in grazing angles, can be used to determine the distribution profiles of atoms in layered systems or atomic positions in a crystal lattice.

**Key words:** X-ray standing wave method, fluorescent detector, CCD camera.

### Введение

Стоячая рентгеновская волна (СРВ) формируется в области перекрытия двух когерентных волн сравнимой амплитуды, которые легче всего наблю-

дать в условиях брэгговской дифракции или зеркального отражения рентгеновского излучения. В этих случаях интенсивность излучения в образце перераспределяется, формируя стоячую волну. В областях узлов и пучностей стоячей волны разли-

чаются интенсивности электромагнитного поля, что приводит к увеличению или уменьшению поглощения излучения исследуемым объектом.

Метод стоячих рентгеновских волн является одним из методов структурной характеристики кристаллов и аморфных приповерхностных слоев, планарных систем и периодических многослойных структур [1]. Также метод СВВ может быть использован для локализации примесных атомов в кристаллической ячейке, как например, допирующие атомы в п/п монокристаллах или имплантированные ионы.

Зарегистрировать стоячую рентгеновскую волну можно только по вторичным эффектам – фотоэлектронам, оже-электронам, флуоресцентному излучению и пр. Самым простым способом регистрации СВВ является регистрация выхода вторичного флуоресцентного излучения. Для раскрытия потенциала метода СВВ целесообразно производить регистрацию вторичного излучения с одновременной регистрацией зеркально отраженного пучка, то есть совместно с методом рентгеновской рефлектометрии.

Данные рентгеновской рефлектометрии используются для восстановления электронной плотности исследуемой структуры или оптических констант, отвечающих за поглощение и преломление. Важно отметить, что в результате анализа рефлектометрических данных восстанавливается профиль электронной плотности, который может быть интерпретирован как распределение элементов по глубине.

Но в ряде случаев интерпретировать профиль электронной плотности однозначно невозможно. Это происходит, если структура имеет особенности, не влияющие значительным образом на электронную плотность, такие как, например, легирование или создание барьерных структур, или же наличие материалов с низким оптическим контрастом.

В таком случае информативность метода рентгеновской рефлектометрии целесообразно дополнить с помощью метода стоячих рентгеновских волн. По восстановленному профилю распределения электронной плотности рассчитывается распределение амплитуды волнового поля (СРВ) в образце.

Для каждого дискретного угла, используемого при измерении кривой рентгеновской рефлектометрии, записывается флуоресцентный спектр. Из данного спектра восстанавливаются кривые зависимости распределения интенсивности характеристического (флуоресцентного) излучения химических элементов от угла падения. Сопоставляя данные экспериментальные кривые и распределение амплитуды волнового поля восстанавливается профиль распределения концентрации элементов в образце.

Классический метод СВВ в скользящих углах падения обладает крайне низкой локальностью из-за размытия падающего пучка по всему образцу. Поэтому в нашей работе мы предлагаем перейти к другой геометрии эксперимента, а именно, геометрии нормального падения и скользящего выхода флуоресцентного излучения.

## Теоретические предпосылки для перехода к геометрии «скользящего выхода» флуоресцентного излучения

Из электродинамики известно, что два тока  $J_1$  и  $J_2$ , а также порождаемые ими электрические и магнитные поля связаны уравнением, получившим название леммы Лоренца в интегральной форме для ограниченного объема  $V$  [2].

$$\int_V \{J_1 E_2 - J_2 E_1\} dV = \oint_S \{E_1 \times H_2 - E_2 \times H_1\} dS, \quad (1)$$

где  $E_1$  – электрическое поле, порождаемое током  $J_1$ ,  $H_1$  – магнитное поле, порождаемое током  $J_1$ ,  $E_2$  – электрическое поле, порождаемое током  $J_2$ ,  $H_2$  – магнитное поле, порождаемое током  $J_2$ ,  $S$  – поверхность, ограничивающая объем  $V$ . Данное тождество выполняется только для случая, когда токи имеют одинаковые частоты.

В случае, при котором токи  $J_1$  и  $J_2$  локализованы, электрические и магнитные поля при рассмотрении на удалении асимптотически стремятся к нулю, следовательно, правая часть уравнения леммы Лоренца может быть приравнена нулю. Оставшаяся часть, связывающая только токи и порождаемые ими электрические поля, названа теоремой взаимности Эрэля – Карсона.

$$\int \{E_1 J_2\} dV = \int \{E_2 J_1\} dV. \quad (2)$$

Если область существования тока (т. е. объем, в котором  $J \neq 0$ ) меньше, чем длина волны  $E$  (случай точечных диполей), то электрические поля выносятся за знак интеграла и выполняется равенство

$$E_1(r_2) P_2 = E_2(r_1) P_1, \quad (3)$$

где  $P$  – дипольные моменты в  $r_{1,2}$ .

Выполнение указанного равенства подразумевает, что источник излучения и детектор взаимозаменяемы. Подтверждением этой теоремы являются известные, экспериментально регистрируемые эффекты, такие как эффект Косселя [3] – диффракция характеристического излучения в монокристаллах, и эффект Кикучи [4] – диффракция электронов в монокристаллах. В силу того, что электронные пучки некогерентны, можно считать, что диффузное рассеяние возникает внутри кристалла [5].

В описываемом в представленной работе случае это означает, что интерференция флуоресцентного излучения, испускаемого атомом внутри структуры, может быть описана так же, как поглощение падающей волны, испытывающей интерференцию внутри структуры. Переход к предлагаемой геометрии эксперимента дает следующие преимущества:

1. В классической геометрии зондирующим излучением является падающий рентгеновский пучок,

который и формирует стоячую волну в образце. В предлагаемой геометрии падающий пучок используется только для возбуждения процессов флуоресценции. Возбуждаемые характеристические линии в свою очередь формируют стоячую волну в структуре и являются зондирующими.

2. В силу вышеописанного в классическом подходе к падающему пучку предъявляются высокие требования по монохроматизации излучения. В предлагаемой геометрии нет жестких требований к падающему пучку – достаточно лишь того, что он способен возбудить вторичное излучение материалов, содержащихся в образце.

3. Из-за геометрических особенностей классической экспериментальной схемы к падающему пучку предъявляются высокие требования по коллимации и фокусировке излучения. Даже несмотря на эти требования, метод является интегральным. Интегральный характер измерений в классическом подходе не позволяет проводить картирование поверхности, что, при тех же параметрах коллимации и фокусировки падающего пучка доступно в предлагаемой геометрии.

4. Так как классическая геометрия метода стоячих рентгеновских волн подразумевает угловое сканирование падающим рентгеновским пучком, недоступны эксперименты с временным разрешением. Геометрия «нормального падения – скользящего выхода» позволяет использовать в качестве детектора рентгеновского излучения двумерные позиционно-чувствительные камеры, что открывает возможности по проведению экспериментов с разрешением по времени.

### **Рентгеновская ПЗС-камера как позиционно-чувствительный спектрометр**

В представленной работе в качестве двумерного детектора выбрана рентгеновская камера на основе ПЗС-матрицы. Данный класс камер обладает достаточной позиционной чувствительностью с характерным размером пикселей порядка  $10 \times 10$  микрон. ПЗС-матрицы с задней засветкой и глубоким обедненным слоем обладают достаточной квантовой эффективностью в рентгеновском диапазоне энергий и позволяют уверенно регистрировать фотоны с энергией до 25 кэВ. Но, несмотря на перечисленные преимущества существующих двумерных рентгеновских ПЗС-детекторов, они обладают значительным недостатком, не позволяющим использовать этот класс камер «из коробки», а именно – работа в интегральном режиме, то есть в режиме накопления интенсивности экспонируемого излучения на одном кадре.

Для проведения спектрометрических измерений был разработан алгоритм, позволяющий обеспечить работу ПЗС-камер в режиме счета одиночных фотонов и определяющий энергию каждого экспонированного фотона. Необходимым требованием для реализации нового режима работы является ограничение потока излучения для формирования отдельных событий каждым фотоном.

Для достижения максимального значения соотношения сигнал/шум и высокого энергетического и пространственного разрешения энергодисперсионного анализатора, следует учитывать источники шумов, основными среди которых для ПЗС-приборов являются:

- шумы темнового тока,
- шумы считывания,
- дробовой шум.

Важной подготовительной операцией для работы ПЗС-камеры с излучением является запись темновых кадров (распределение темнового тока на матрице). Темновой кадр (рис. 1) – изображение, получаемое цифровой камерой без экспонирования матрицы излучением, представляющее собой распределение шумов матрицы фотокамеры, вызванное темновым током [6]. По сути, темновой кадр является фоном, на который накладываются остальные шумовые составляющие и полезный сигнал. Целесообразно произвести усреднение по нескольким кадрам (достаточно 15–30), для уменьшения влияния дробового шума и шума считывания на итоговое изображение. Темновой кадр вычитается из каждого записываемого при проведении измерений кадра, вырезая тем самым неинформативный фон регистрируемых изображений. Обработка темновых кадров позволяет получить значение среднеквадратичного отклонения (СКО) шумов считывания.

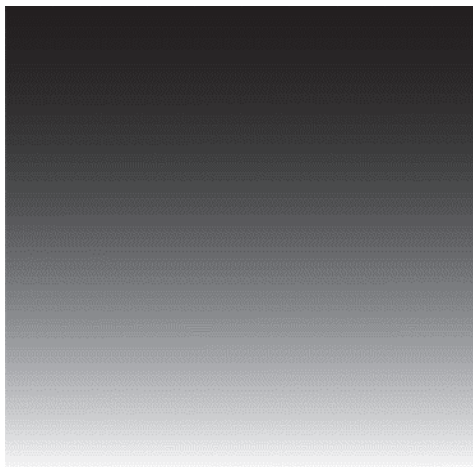


Рис. 1. Темновой кадр

При ограничении потока фотонов, регистрируемых ПЗС-матрицей, набор необходимого количества данных занимает достаточно продолжительное время, в течении которого камерой будет зарегистрирована не одна тысяча кадров. Следовательно, целесообразно производить обработку этих кадров в режиме реального времени сразу после записи камерой очередного кадра.

После вычитания темнового кадра из зарегистрированного ПЗС-камерой производится поиск пикселей, которые являются локальными максимумами. Для уменьшения влияния шумовых составляющих сигнала на получаемый энергетический

спектр к значениям локальных максимумов предъявляется требование – значение должно быть больше порогового, взятого как 5 СКО шумов считывания. Пороговое значение равное 5 СКО шумов считывания соответствует вероятности ложного срабатывания в  $2,86 \times 10^{-7}$ , чего достаточно для того, чтобы пренебречь возможными ложными событиями при обработке сигналов камеры.

После нахождения и отбраковки неподходящих по значениям локальных максимумов выделяются области вокруг них. При поглощении фотона вследствие каскадных процессов формируется электронное облако (количество электронов в котором прямо пропорционально энергии поглощенного фотона). Его размер, в зависимости от глубины, на котором произошло поглощение, превышает размер отдельного пикселя ПЗС-камеры. Выделение определенной области вокруг точки поглощения фотона позволяет регистрировать электронное облако целиком, а следовательно, корректно определять энергию рентгеновских фотонов.

Далее проводится валидация выделенных областей на соблюдение условия – проверяемое событие должно быть единичным и не пересекается с соседними. В противном случае происходит пересечение электронных облаков, сгенерированных фотонам, разделение которых без применения сложного математического аппарата, недоступного при высокой скорости считывания в силу ограниченности вычислительных ресурсов не предоставляется возможным. Такие события не учитываются при формировании энергетического спектра.

Суммарная интенсивность каждого события, верифицированного как единичное и отдельное, по сути, является значением энергии поглощенного фотона, деленного на энергию образование электрон-дырочной пары в полупроводниковом материале, используемом в ПЗС-матрице. В результате работы алгоритма получается трехмерный набор данных – гиперспектр. Отметим, что в таком случае каждый пиксель рентгеновской ПЗС-камеры содержит весь зарегистрированный энергетический спектр.

Выделяя в полученном гиперспектре энергетический диапазон, отвечающий энергии рассматриваемой характеристической линии, построится пространственное распределение флуоресцентного излучения определенной энергии (рис. 2).

В данном случае горизонтальная координата соответствует углу выхода излучения из образца, а вертикальная – углу азимута. Также стоит отметить, что для простых планарных систем, распределение интенсивности флуоресцентного излучения напоминает наблюдаемые в эффекте Косселя линии, получившие название линий Косселя.

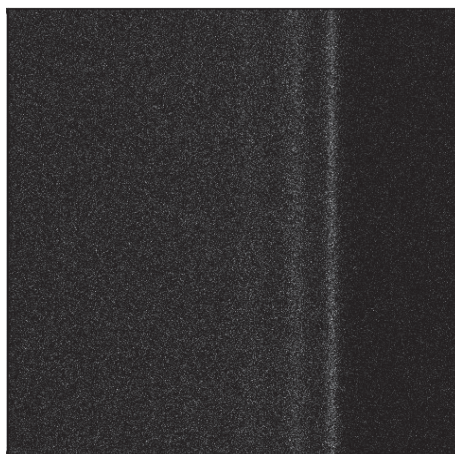


Рис. 2. Пространственное распределение линии Ti Ka, полученной от структуры W(3nm)-Ti(16nm)-W(3nm)-Si

При регистрации флуоресцентного излучения от планарных структур без латеральных особенностей (как в приведенном выше примере на рис. 2) угол азимута не несет в себе полезной информации, следовательно, проведя интегрирование изображения распределения флуоресцентного излучения, улучшится количество набираемых фотонов с зависимостью только от угла выхода, и, тем самым, уменьшится погрешность проводимых измерений. Полученный результат представляет собой кривую зависимости интенсивности выхода флуоресцентного, аналогичную таковой для классической геометрии эксперимента методом стоячих рентгеновских волн (рис. 3). Также необходимо произвести переход от пиксельных координат к углу выхода, который зависит от геометрических параметров экспериментальной схемы.

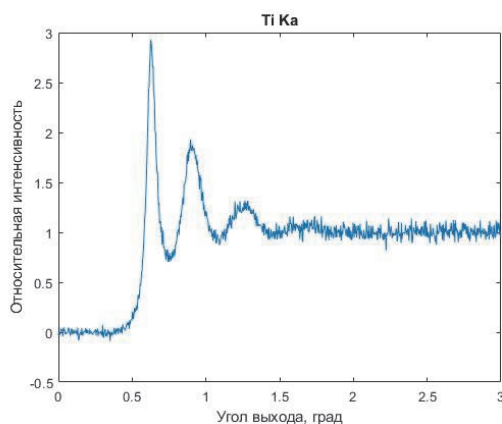


Рис. 3. Кривая зависимости интенсивности флуоресцентного излучения от угла выхода для энергетической линии Ti Ka, полученной от планарной структуры W(3nm)-Ti(16nm)-W(3nm)-Si

## Апробация разработанного экспериментального подхода к методу стоячих рентгеновских волн для исследования планарных систем

Для верификации данных, получаемых в геометрии скользящего выхода, проведено сравнение экспериментальных данных, полученных на одной и той же планарной структуре Ta(5нм)-Co(4нм)-Cu(1,2нм)-Co(4нм)-Ta(5нм) с классическим методом СРВ в скользящем падении. Зависимости выхода флуоресцентного излучения от угла падения/выхода для двух подходов изображены на рис. 4. Использовалось синхротронное излучение от поворотного магнита с энергией фотонов 13 кэВ.

Стоит отметить, что при использовании классического подхода к методу стоячих рентгеновских волн формируется только одна стоячая волна, возбуждающая вторичное флуоресцентное излучение, из-за чего характеристические линии одного и того же элемента не могут быть разделены и формируют одинаковые зависимости распределения интенсивности флуоресцентного излучения от угла падения. В геометрии «скользящего выхода» каждая характеристическая линия химического элемента, возбужденная падающим излучением, формирует собственную стоячую волну, и, в силу различия энергий, а следо-

вательно, и условий формирования стоячей волны, имеет собственную зависимость интенсивности выхода флуоресцентного излучения от угла выхода. Это увеличивает информативность метода стоячих рентгеновских волн и позволит применять его без необходимости восстановления амплитуд волновых полей с использованием метода рентгеновской рефлектометрии.

### Выводы

Разработан и апробирован алгоритм, реализующий анализатор пространственного распределения интенсивности флуоресцентного излучения.

Показана возможность проведения спектрально-селективных исследований в бессканирующем режиме в геометрии «нормальное падение – скользящий выход флуоресценции», а полученные результаты эквивалентны данным метода СРВ в стандартной геометрии скользящего падения.

Волновые поля флуоресцентных линий имеют различные распределения. Такой мультиспектральный анализ может быть использован для восстановления структурных параметров исследуемых систем.

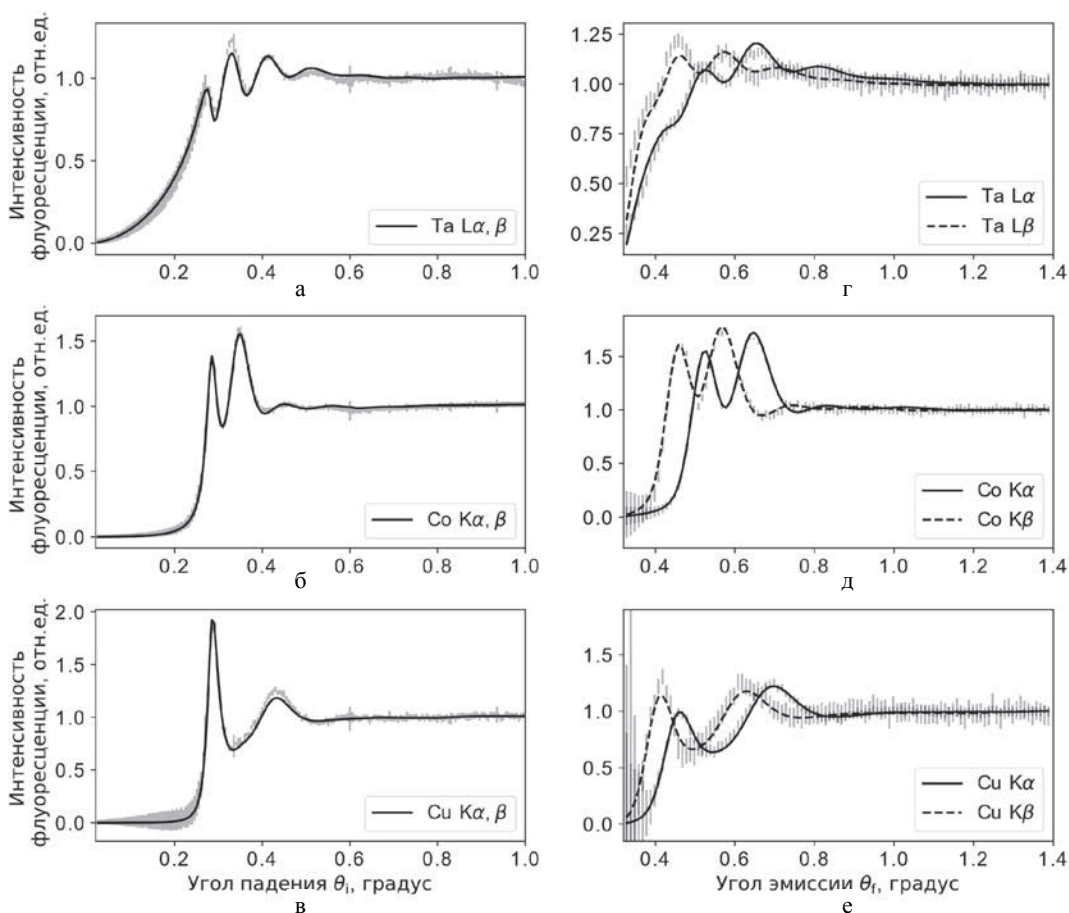


Рис. 4. Кривые зависимостей интенсивности выхода флуоресцентного излучения от угла падения/эмиссии (выхода): а, б, в – кривые, полученные в геометрии «скользящего падения», г, д, е – в геометрии «скользящего выхода»

### Список литературы

1. Зубавичус Я. В., Словохотов Ю. Л. Рентгеновское синхротронное излучение в физико-химических исследованиях // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 5. С. 429–463.
2. Федоров Н. Н. Основы электродинамики. М.: Высшая школа, 1980. С. 399.
3. Kossel W., Loeck V., Voges H. Die Richtungsverteilung der in einem Kristall entstandenen charakter-

- istischen Röntgenstrahlung // Zeitschrift für Physik. 1935. Т. 94, № 1. С. 139–144.
4. Kikuchi S. Diffraction of Cathode Rays by Mica // Japanese Journal of Physics. 1928. Т. 5. С. 83–96.
  5. Cowley J. M. Diffraction physics. Elsevier, 1995.
  6. El Gamal A., Eltoukhy H. CMOS image sensors // IEEE Circuits and Devices Magazine. 2005. Т. 21, № 3. С. 6–20.