

13
Послойный анализ многослойных неоднородных ультратонких пленок с субнанометровым разрешением

© А.В. Лубенченко,¹ О.И. Лубенченко,¹ Д.А. Иванов,¹ Д.С. Лукьянцев,¹ А.Б. Паволоцкий,² О.Н. Павлов,¹ И.В. Иванова¹

¹ НИУ Московский энергетический институт,
111250 Москва, Россия

² Chalmers University of Technology,
41296 Göteborg, Sweden
e-mail: LubenchenkoAV@mpei.ru

Поступило в Редакцию 8 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 8 апреля 2024 г.

Принято к публикации 8 апреля 2024 г.

Предложен комплексный *in situ* метод неразрушающего количественного послойного химического фазового анализа многослойных многокомпонентных ультратонких пленок с субнанометровой точностью до глубин несколько десятков нанометров, основанный на рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением и спектроскопии характеристических потерь энергии фотоэлектронов. Проведен послойный химический фазовый анализ ультратонких пленок ниобия и нитрида ниобия, окисленных на воздухе.

Ключевые слова: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, послойный химический фазовый анализ, вычитание фона рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, разложение рентгеновской фотоэлектронной спектральной линии.

DOI: 10.61011/JTF.2024.08.58550.112-24

Введение

В настоящее время послойный анализ тонких пленок проводится с помощью как разрушающих, так и неразрушающих методов. Стандартные методы послойного анализа тонких пленок, такие, как вторичная ионная масс-спектрометрия (SIMS), просвечивающая электронная микроскопия (TEM), сканирующая оже-микроскопия (SAM), оптическая спектроскопия тлеющего разряда (GD-OES), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, (XPS)), спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния (RBS) и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS) хорошо развиты и широко используются в промышленных и исследовательских лабораториях. Обзор различных методов послойного анализа с нанометровым разрешением (RBS, SIMS, GD-OES, EBS, ERD, NRA) можно найти в [1]. Однако для неразрушающего анализа ультратонких пленок эти методы плохо подходят, так как являются либо разрушающими (например, TEM, SIMS, GD-OES), либо разрешение по глубине порядка или больше, чем толщина самих ультратонких пленок (например, RBS, SIMS).

Для получения информации о послойном химическом составе ультратонких пленок на нанометровом уровне требуются методы с высоким (субнанометровым) разрешением. Одним из неразрушающих методов анализа поверхности является РФЭС, которая обладает высокой чувствительностью к поверхности и предоставляет ин-

формацию об элементном составе, химических фазовых состояниях и их распределений по глубине.

Как правило, приповерхностная область является не только многослойной, но и слоисто-многокомпонентной и многофазной. Послойный анализ на основе интерпретации фотоэлектронных спектров от таких мишеней является сложной обратной задачей со многими заранее неизвестными параметрами. Для корректного решения этой задачи в работе [2] предлагается:

- 1) метод вычитания фона с учетом различия потерь энергии фотоэлектронов на поверхности и в объеме;
- 2) метод разложения фотоэлектронной линии на составляющие пики, учитывающий физическую природу различных параметров разложения;
- 3) аналитическая формула для определения толщин слоев многослойной мишени.

Для построения послойного профиля необходимо знание очередности слоев мишени и параметров рассеяния электронов в этих слоях. Как правило, информация об этом заранее не известна. Для однозначного решения задачи о распределении слоев в настоящей работе предлагается использовать РФЭС с угловым разрешением (вариации углов эмиссии фотоэлектронов осуществляются за счет поворота мишени относительно направления визирования энергоанализатора) и спектры характеристических потерь энергии фотоэлектронов, снятые в широком диапазоне потерь энергии с высоким разрешением вблизи основных фотоэлектронных линий рентгеновского фотоэлектронного спектра. Так как основных фотоэлектронных линий несколько

и они формируются фотоэлектронами с различными энергиями (глубина зондирования практически линейно зависит от начальной энергии электронов), а неупругое рассеяние фотоэлектронов происходит в различных по глубине слоях, порядок расположения, элементный и фазовый составы слоев будут формировать свой фон для каждой фотоэлектронной линии. Интерпретация спектров характеристических потерь энергии фотоэлектронов основывается на методе вычитания фона в случае многослойной неоднородной среды.

Совместный анализ фотоэлектронных линий, сформированных нерассеянными и упруго рассеянными электронами, и фона для данной линии, сформированного неупруго рассеянными электронами, при различных углах визирования позволит достоверно определять послойные химические фазовые профили с субнанометровым разрешением.

1. Метод послойного химического фазового анализа многослойных неоднородных ультратонких пленок

Метод решения задачи определения послойного состава многослойных неоднородных ультратонких пленок с субнанометровым разрешением опирается на:

- 1) метод вычитания фона в случае многослойной неоднородной среды;
- 2) модель общего профиля рентгеновской фотоэлектронной спектральной линии;
- 3) метод разложения рентгеновской фотоэлектронной спектральной линии на фазовые спектральные профили;
- 4) модель слоисто-неоднородной мишени (определение количества слоев, их состава и взаимного расположения; расчет толщин слоев по простой формуле).

1.1. Метод вычитания фона в случае многослойной неоднородной среды

Фон $B(E)$ в области энергий от E_{\min} до E_{\max} для спектральной линии от многослойной мишени с учетом неоднородности образца, различия неупругих потерь энергии в объеме и на поверхности каждого слоя, будем искать на основе формулы

$$B(E) = \int_E^{E_{\max}} \Phi(x_{s1}(E - E'), SEP_1; x_{b1}(E - E'), d_1; \dots) \times J^*(E') dE'. \quad (1)$$

Здесь $J^*(E) = J(E) - B_p(E)$, где $J(E)$ — плотность потока электронов, определяемая из экспериментального спектра, $B_p(E)$ — первичный фон, определяемый из предшествующей спектральной линии (или нескольких линий); функция $\Phi(\dots)$ — обобщенная функция неупругих потерь энергии; $x\Delta$ — функция однократных

неупругих потерь энергии (ортономмированное дифференциальное сечение неупругого рассеяния или плотность вероятности потерять энергию при однократном неупругом рассеянии); Δ — потери энергии; цифры в нижнем индексе показывают, в каком слое происходят потери энергии; индекс „s“ соответствует потерям энергии на поверхности i -го слоя; индекс „b“ соответствует потерям энергии в объеме i -го слоя; SEP_i — параметр поверхностного возбуждения i -го слоя (параметр SEP зависит от энергии фотоэлектрона, состава и состояния поверхности); d_i — толщина i -го слоя.

Впервые такую структуру вычитания фона (1) применил Тоугорд [3], однако в его подходе учитывалось только многократное неупругое рассеяние электронов в объеме полубесконечной среды. В качестве обобщенной функции неупругих потерь Тоугорд использовал трехпараметрическую формулу

$$\Phi(\Delta) = x_b(\Delta) = A \frac{\Delta}{(C - \Delta^2)^2 + D\Delta^2}, \quad (2)$$

где A , C и D — подгоночные параметры.

В работе [2] представлен метод вычитания фона, учитывающий многократное неупругое рассеяние на поверхности и в объеме полубесконечной среды. К фону Тоугорда добавляется слагаемое, описывающее неупругое рассеяние в приповерхностных слоях и корреляцию неупругого рассеяния в объеме и на поверхности:

$$\Phi(\Delta) = x_b(\Delta) + L_{sb}(\Delta), \quad (3)$$

где $x_b(\Delta)$ — функция однократных неупругих потерь в объеме, $L_{sb}(\Delta)$ — функция, описывающая неупругое рассеяние в приповерхностных слоях и корреляцию неупругого рассеяния в объеме и на поверхности.

Перечисленные выше обобщенные функции неупругих потерь были получены для полубесконечной среды без учета различий в законах потерь энергии на поверхности и в объеме ($SEP = 0$, формула (2)) и для полубесконечной среды с учетом различий в потерях энергии на поверхности и в объеме ($SEP \neq 0$, формула (3)). Однако реальные поверхности являются многослойными и неоднородными. Для интерпретации рентгеновских фотоэлектронных спектров от реальных мишеней необходим метод вычитания фона в случае многослойной неоднородной среды.

Для построения метода вычитания фона в случае многослойной неоднородной среды введем модель мишени, состоящей из плоских однородных слоев толщинами d_1, \dots, d_N , нанесенных на полубесконечную подложку. Нумерацию будем вести снизу вверх. Цифра 0 соответствует подложке. В каждом слое должны быть определены законы неупругих однократных потерь энергии фотоэлектронов в объеме $x_b(\Delta)$ и в приповерхностном слое $x_s(\Delta)$. Рассмотрим фотоэлектронную эмиссию из i -го слоя. При освещении мишени потоком рентгеновских фотонов с энергией $h\nu$ под углом α к нормали к поверхности электроны рождаются внутри

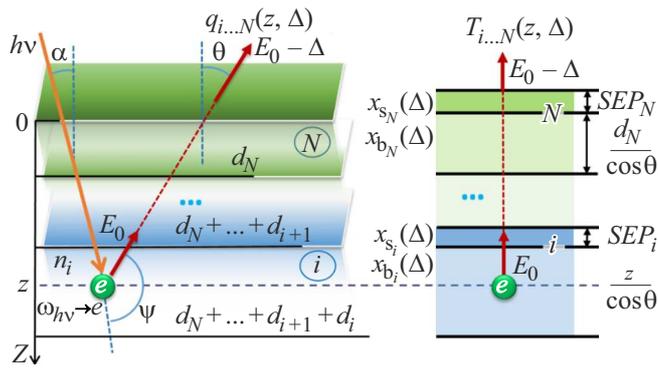


Рис. 1. Фотоэлектронная эмиссия из i -го слоя многослойной мишени.

i -го слоя с энергией E_0 равномерно по слою. Фотоэлектрон из точки рождения до выхода с поверхности мишени движется прямолинейно и не испытывает упругого рассеяния, приводящего к изменению направления движения (приближение „прямо–вперед“ или straight line approximation (SLA) [4]). Плотность потока таких фотоэлектронов будет определяться формулой (рис. 1):

$$q_{i...N}(z, \Delta) = n_i \omega_{hv \rightarrow ei}(\psi) T_{i...N}(z, \Delta), \quad (4)$$

где n_i — концентрация атомов в i -м слое; $\omega_{hv \rightarrow ei}(\psi)$ — дифференциальное сечение рождения фотоэлектрона в i -м слое; ψ — угол между направлениями падающего на атом фотона и вылетевшего из атома фотоэлектрона; $T_{i...N}(z, \Delta)$ — функция многократных неупругих потерь энергии при прохождении фотоэлектроном неоднородной среды из точки рождения до точки вылета (неупругая функция пропускания).

Плотность потока всех фотоэлектронов, рожденных в i -м слое и вылетевших из мишени, $Q_{i...N}(\Delta)$ (функция фотоэлектронной эмиссии), будет определяться интегралом по всем глубинам до нижней границы i -го слоя:

$$Q_{i...N}(\Delta) = \int_0^{d_i + \dots + d_N} q_{i...N}(z, \Delta) dz. \quad (5)$$

Поскольку фотоэлектроны рождаются в i -м слое, интегрирование нужно проводить только по толщине i -го слоя. Проинтегрируем формулу (5) и преобразуем к виду, в котором явно выделена часть функции $P(\Delta)$, описывающей поток фотоэлектронов, не потерявших энергию, а другая часть — фон $B(\Delta)$, сформированный многократно неупруго рассеянными фотоэлектронами:

$$\begin{aligned} Q_{i...N}(\Delta) &= P(\Delta) + B(\Delta) = Q_{eli} e^{-\tau_{tot}} \delta(\Delta) \\ &+ Q_{eli} e^{-\tau_{tot}} \left(e^{\tau_{tot}} \int_0^{d_i / \lambda_i \cos \theta} T_{bi}(\tau, \Delta) d\tau \right. \\ &\left. \otimes T_{i+1, \dots, N}(SEP_i, d_{i+1}, SEP_{i+1}, \dots, d_N, SEP_N, \Delta) - \delta(\Delta) \right). \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь $T_{i+1, \dots, N}(SEP_i, d_{i+1}, SEP_{i+1}, \dots, d_N, SEP_N, \Delta)$ — неупругая функция пропускания слоями, находящиеся над i -м слоем (рис. 1); $Q_{eli} = n_i \omega_{hv \rightarrow ei}(\psi) \lambda_i \cos \theta$ — функция фотоэлектронной эмиссии из полубесконечной среды, состоящей из материала i -го слоя, электронов, не потерявших энергию; $\tau_{tot} = SEP_i + \sum_{j=i+1}^N (SEP_j + \tau_j)$ — безразмерная суммарная толщина слоев над i -м слоем; $\tau_j = d_j / (\lambda_j \cos \theta)$ — безразмерная толщина j -го слоя; λ — средняя длина свободного неупругого пробега (IMFP); $\delta(\Delta)$ — дельта-функция Дирака.

Функция фотоэлектронной эмиссии $Q_{i...N}(\Delta)$ пропорциональна плотности потока фотоэлектронов $J(E)$, определяемой из экспериментального спектра. Из выражений (6) и (1) при условии $d_i > \lambda_i \cos \theta$ найдем обобщенную функцию неупругих потерь для многослойной мишени:

$$\Phi(\Delta) = x_{bi}(\Delta) - L(\Delta) \otimes x_{bi}(\Delta) + L(\Delta), \quad (7)$$

где функция $L(\Delta)$ рассчитывается по формуле

$$\begin{aligned} L(\Delta) &= T_{i+1, \dots, N}(SEP_i, d_{i+1}, SEP_{i+1}, \dots, d_N, SEP_N, \Delta) e^{\tau_{tot}} \\ &- \delta(\Delta) = \sum_{n=1}^K (-1)^{n+1} \frac{\tau_{tot}^n}{n!} y_n(\Delta), \end{aligned} \quad (8)$$

где K — максимально учитываемая кратность неупругого рассеяния; $y_n(\Delta)$ — функция n -кратных неупругих рассеяний, $y_n(\Delta) = y_{n-1}(\Delta) \otimes y_1(\Delta)$,

$$y_1(\Delta) = \frac{SEP_i}{\tau_{tot}} x_{si}(\Delta) + \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{SEP_j}{\tau_{tot}} x_{sj}(\Delta) + \frac{\tau_j}{\tau_{tot}} x_{bj}(\Delta) \right). \quad (9)$$

Функцию $y_1(\Delta)$ можно интерпретировать как среднюю функцию однократных неупругих потерь энергии.

Если в формуле (7) считать, что мишень состоит из полубесконечной среды и не учитывать поверхностные потери энергии ($SEP = 0$), то получим формулу Тоугорда (2). Если же еще добавить учет поверхностных потерь энергии ($SEP \neq 0$), то получим формулу (3).

Неупругое рассеяние включает взаимодействие электрона с электронами твердого тела, сопровождающееся небольшой передачей импульса и большими потерями энергии по сравнению с потерями энергии отдачи при упругих столкновениях. Реакция электронной подсистемы твердого тела на энергетическое воздействие в зависимости от энергии падающих электронов протекает по различным каналам возбуждения, включая коллективные колебания плазмы, ионизацию внутренней оболочки, собственные и меж- или внутризонные переходы.

Расчет функции однократных неупругих потерь энергии $x(\Delta)$ можно проводить в рамках формализма комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\Delta, q)$ и (q и Δ — переданные системе импульс и энергия):

$$x(\Delta) = \frac{1}{\lambda} \frac{1}{\pi E_0} \int_{q-}^{q+} \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\Delta, q)} \right) \frac{dq}{q}. \quad (10)$$

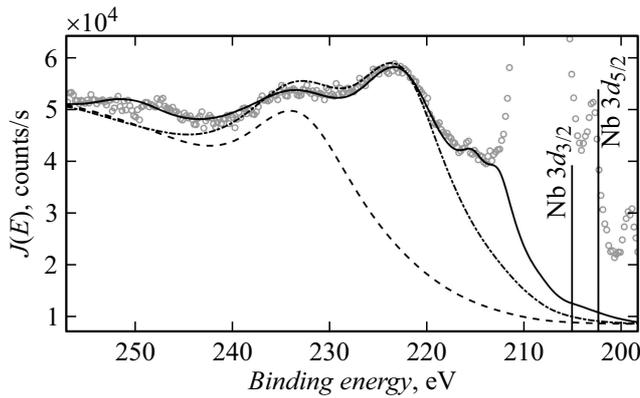


Рис. 2. Спектр характеристических потерь энергии фотоэлектронов линии Nb 3d от окисленной ниобиевой пленки.

В выражении (10) используются атомарные единицы ($\hbar = e = m_e = 1$). Безразмерная величина $\text{Im}(-1/\varepsilon(\Delta, q))$ в формуле (10) представляет собой так называемую функцию потерь энергии (energy loss function, ELF). Пределы интегрирования, которые зависят как от начальной энергии E_0 , так и от потери энергии Δ , являются следствием сохранения энергии и импульса:

$$q_{\pm} = \sqrt{2E_0} \pm \sqrt{2(E_0 - \Delta)}. \quad (11)$$

Одним из широко используемых подходов к описанию является статистическая модель электронного газа, которую обычно называют моделью Друде–Линдхарда. В этом подходе мнимая часть обратной диэлектрической функции $\text{Im}(-1/\varepsilon(\Delta, q))$ задается в виде [5]:

$$\text{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon(\Delta, q)}\right) = \sum_i C_i \frac{\Delta \gamma_i E_{pi}^2}{(\Delta^2 - (E_{pi} + \alpha q^2/2m_e)^2)^2 + \Delta^2 \gamma_i^2}, \quad (12)$$

где E_p — энергия плазменных колебаний; γ — энергетическая ширина затухания возбуждения (γ обратно пропорциональна времени жизни возбуждения); α — постоянная в диапазоне от 0 до 1 (для металлов $\alpha = 1$, для диэлектриков $\alpha = 0$); C — весовые коэффициенты; индекс i соответствует определенным областям вещества, имеющим разные плотности электронного газа. Сравнивая формулы (12) и (9), отметим, что весовые коэффициенты C_i пропорциональны безразмерным толщинам слоев в многослойной модели мишени, а наличие нескольких энергий плазменных колебаний можно объяснить возбуждением плазменных колебаний в различных слоях при рассеянии фотоэлектронов в неоднородных многослойных средах.

На рис. 2 представлен спектр характеристических потерь энергии фотоэлектронов линии Nb 3d от окисленной ниобиевой пленки толщиной 10 nm. Кружками показаны экспериментальные данные, штриховой линией — расчет фона с использованием модели однородной полубесконечной среды без учета поверхностных потерь

энергии ($SEP = 0$), штрихпунктирной — расчет фона с использованием модели однородной полубесконечной среды с учетом поверхностных потерь энергии ($SEP \neq 0$), сплошной линией — расчет фона с использованием двухслойной многокомпонентной модели мишени.

1.2. Модель общего профиля рентгеновской фотоэлектронной спектральной линии

Измеряемый сигнал в РФЭС формируется потоками электронов, эмитированных мишенью и проходящими через систему энергоанализатора и детектора. Эта система искажает исходный сигнал. Для их учета необходимо знание аппаратной функции измерительной системы $f_{ms}(E, w_{ms})$ (E — кинетическая энергия фотоэлектрона, w_{ms} — аппаратное уширение, связанное с измерительной системой), функцию первичной фотоэлектронной эмиссии $f_e(E, w_n, E_{so}, \alpha, E_{cs})$, учитывающую распределение энергии фотоэлектрона за счет собственной ширины электронного уровня, спин-орбитального взаимодействия, химического сдвига (w_n — собственная ширина электронного уровня, E_{so} — энергия спин-орбитального взаимодействия, α — отношение интенсивностей линий спин-орбитального расщепления фотоэлектронного уровня, ΔE_{cs} — энергия химического сдвига), и аппаратную функцию рентгеновской пушки $f_g(E, w_g, \Delta E_{sat}, \alpha_{sat})$ (w_g — аппаратное уширение, связанное с рентгеновской пушкой, ΔE_{sat} — энергия смещения спутниковых пиков, α_{sat} — относительные интенсивности спутниковых пиков).

Плотность потока упругорассеянных и нерассеянных фотоэлектронов (общий профиль фотоэлектронной спектральной линии) будет определяться сверткой аппаратной функции рентгеновской пушки, функции первичной фотоэлектронной эмиссии и аппаратной функции измерительной системы:

$$P(E) = \int_E^{E_{max}} \int_E^E f_g(E - E', w_g, \Delta E_{sat}, \alpha_{sat}) f_e(E' - E'', w_n, E_{so}, \alpha, \Delta E_{cs}) f_{ms}(E'', w_{ms}) dE' dE''. \quad (13)$$

Здесь энергия изменяется в данном энергетическом диапазоне (регионе) — от E_{min} до E_{max} .

Аппаратная функция измерительной системы и аппаратная функция рентгеновской пушки хорошо описываются функцией Гаусса.

Профиль спектральной линии фотоэлектронов, эмитированных атомами, находящимися в одном химическом состоянии, аппроксимируется функцией Лоренца. Профиль спектральной линии фотоэлектронов может иметь асимметричную (скошенную) форму. Это обусловлено тем, что фотоионизация в некоторых материалах (например, простых и благородных металлах) может сопровождаться рядом многоэлектронных эффектов, при которых фотоэлектроны теряют энергию, что и приводит

в конечном итоге к асимметрии. Форма фотоэлектронной линии основного уровня с естественной шириной w_n в этом случае описывается сверткой функции Лоренца (5) и сингулярной функции. Дониах и Шуньич в работе [6] получили приближенную формулу для такой свертки. Вследствие спин-орбитального взаимодействия фотоэлектронные пики, сформированные электронами с p -, d -, f -, ... оболочек, образуют дуплетную структуру. Спектральная фотоэлектронная линия, сформированная фотоэлектронами, эмитированными химически связанным атомом, будет сдвинута на энергию химического сдвига E_{cs} . Энергия химического сдвига зависит от степени окисления z элемента в соединении. Если в образце присутствуют атомы одного химического элемента с различной степенью окисления, то спектральная фотоэлектронная линия будет формироваться пиками (с учетом спин-орбитального и/или мультиплетного расщепления), обусловленными каждым из этих связанных состояний.

Подставляя в формулу (13) все ранее рассмотренные функции, получим выражение для общего профиля рентгеновской фотоэлектронной спектральной линии:

$$P(E) = \sum_k \sum_i \sum_j I_k \beta_i A_{satj} f_{VoigtDS}(E - (E_{ki} - E_{soi} - E_{csk} + \Delta E_{satj}), w_{gms}, w_{ni,k}, \alpha_{Ak}). \quad (14)$$

Здесь $f_{VoigtDS}(\dots)$ — свертка функции Гаусса с функцией Дониаха–Шуньича (при $\alpha_A = 0$ свертка переходит в функцию Фойгта); E_k — начальная кинетическая энергия фотоэлектрона; $w_{gms} = \sqrt{w_g^2 + w_{ms}^2}$ — общее аппаратное уширение, равное среднему квадратичному аппаратных уширений рентгеновской пушки и измерительной системы; A_{satj} , ΔE_{satj} — относительная интенсивность и смещение j -го спутного пика; β_i , E_{soi} — относительный вклад и энергия i -го пика, обусловленного спин-орбитальным или мультиплетным расщеплением; I_k , ΔE_{sck} , $w_{ni,k}$, α_{Ak} — относительная интенсивность, энергия химического сдвига, собственная ширина уровня, коэффициент Андерсона k -го пика, обусловленного связанным состоянием элемента со степенью окисления z (для химически чистого элемента $z = 0$).

Количество спутных пиков и их параметры (относительная интенсивность A_{sat} и смещение ΔE_{sat}) зависят от рентгеновской пушки и определяются из экспериментально измеренных рентгеновских фотоэлектронных спектров от химически чистых мишеней (как правило, используются серебряные или золотые образцы). Относительный вклад β и энергию пика E_{so} , обусловленного спин-орбитальным или мультиплетным расщеплением, а также собственное уширение линии энергетического уровня химически чистого элемента w_{n0} и коэффициент Андерсона α_A предлагаем находить из результатов интерпретации рентгеновских фотоэлектронных спектров от чистых однородных мишеней из Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy [7] по формуле общего

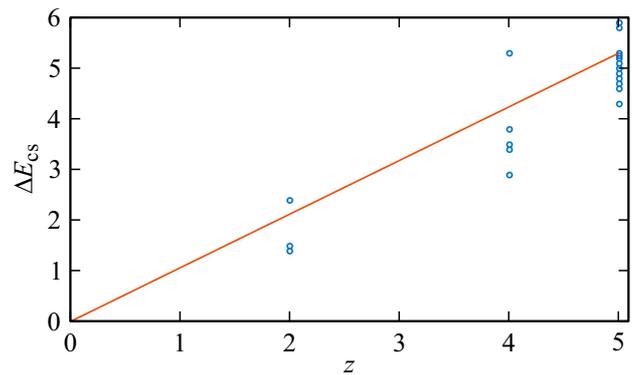


Рис. 3. Зависимость химического сдвига линии Nb 3d от степени окисления ниобия.

профиля спектральной линии (14) после вычитания фона методом (1), используя (7).

Значения энергий химического сдвига для различных соединений можно найти в базе данных NIST [8]. На рис. 3 сплошной линией показана линейная аппроксимация зависимости химического сдвига линии Nb 3d от степени окисления z ниобия, кружками — данные из NIST [8]. Эта аппроксимация выражается формулой

$$\Delta E_{sc} + E_{sc1}z, \quad (15)$$

где E_{sc1} энергия химического сдвига на одну степень окисления, $E_{sc1} = 1.06$ eV для линии Nb 3d. Для расчета энергии химического сдвига существует несколько теоретических подходов. Один из подходов опирается на бинарную модель сплава Миедемы [9] и цикл Борна–Габера [10]. В другом подходе используется метод функционала плотности. Пример расчета энергии химического сдвига методом функционала плотности для Me–N_x приведен в статье [11].

Для определения зависимости собственной ширины энергетического уровня можно использовать приближенную формулу

$$w_n = w_{n0}\rho^z, \quad (16)$$

где w_{n0} — собственная ширина энергетического уровня химически чистого элемента, ρ — параметр ($\rho \geq 1$), $\rho = 1.07$ для линии Nb 3d.

Параметры (I_k , E_{sck} , $w_{ni,k}$, α_{Ak}), обусловленные связанным или химически чистым состоянием элемента, будем называть фазовыми. Под фазой понимается область вещества, имеющего одинаковые химические, физические, кристаллографические свойства.

Назовем сумму пиков, описывающих спектральный профиль для одного фазового состояния, фазовым спектральным профилем

$$P_k(E) = I_k \sum_i \sum_j \beta_i A_{satj} f_{VoigtDS}(E - (E_{ki} - E_{soi} - E_{cs1}z_k + \Delta E_{satj}), w_{gms}, w_{n0}\rho^{z_k}, \alpha_{Ak}). \quad (17)$$

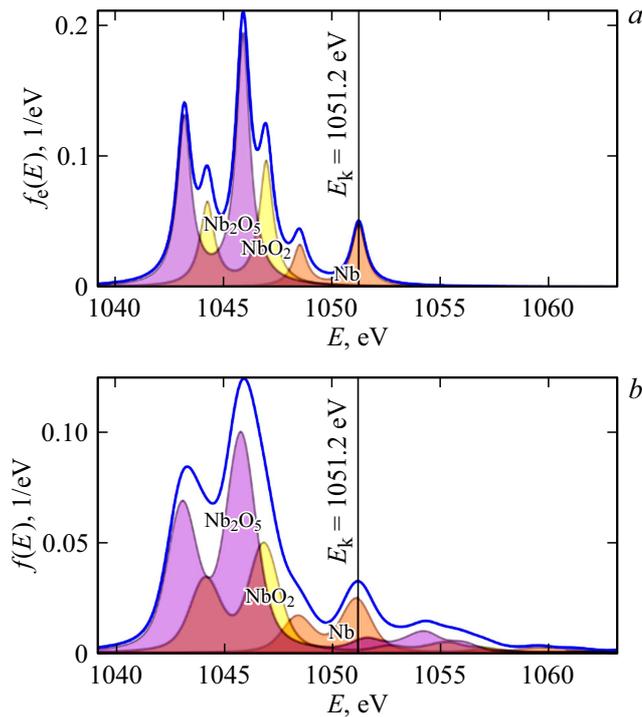


Рис. 4. Профиль фотоэлектронной спектральной линии Nb 3d.

Тогда общий профиль спектральной линии из (13) и (17) с учетом (15) и (16) будет состоять из суммы фазовых спектральных профилей (K — количество фаз):

$$P(E) = \sum_{k=1}^K P_k(E, I_k, z_k). \quad (18)$$

На рис. 4 представлен профиль спектральной линии Nb 3d: сплошной линией на рис. 4,а — функция первичной эмиссии; сплошной линией на рис. 4,б — общий профиль. Цветной заливкой показаны парциальные пики, соответствующие разным степеням окисления ниобия. Расчет проведен для немонаохроматической рентгеновской пушки с Mg-анодом. Параметры разложения: энергия связи Nb 3d $E_b = 202.3$ eV; энергия спин-орбитального взаимодействия $E_{so} = 2.75$ eV; собственная ширина линии $w_{n0} = 0.32$ eV; аппаратное уширение, связанное с рентгеновской пушкой, $w_g = 0.29$ eV; аппаратное уширение, связанное с измерительной системой, $w_{ms} = 0.38$ eV; $E_{cs1} = 1.06$ eV; $\rho = 1.07$. При расчете задавались фазы: металлический Nb, NbO₂, Nb₂O₅. Отношение фазовых интенсивностей пиков: $I_{Nb} : I_{NbO_2} : I_{Nb_2O_5} = 1 : 2 : 4$.

1.3. Метод разложения рентгеновской фотоэлектронной спектральной линии на фазовые спектральные профили

Теоретический рентгеновский фотоэлектронный спектр состоит из общего профиля спектральной линии

и фона:

$$S_{\text{theor}}(K, E) = \sum_{k=1}^K P_k(E, I_k, z_k) + \int_E^{E_{\text{max}}}]\Phi(x_{s1}(E-E'), SEP_1; x_{b1}(E-E'), d_1; \dots) J^*(E') dE'. \quad (19)$$

Здесь $J^*(E)$ — плотность потока электронов, определяемая из экспериментального спектра в области энергий от E_{min} до E_{max} .

Соответствие экспериментального спектра и теоретического будем оценивать хи-квадратом по всему измеренному спектру:

$$\chi^2(K) = \sum_i \frac{(S_{\text{theor}}(K, E_i) - J^*(E_i))^2}{J^*(E_i)}. \quad (20)$$

Фазовые параметры при заданном количестве фаз K и параметры фона можно найти методом наименьших квадратов при минимизации хи-квадрата.

Минимальное значение хи-квадрата зависит от количества фаз K . Если добавление фазы не приводит к существенному уменьшению минимального значения хи-квадрата, то в этом случае количество фаз будет достаточно.

На рис. 5 показаны зависимости теоретических рентгеновских фотоэлектронных спектров от количества фаз K при разложении спектральной рентгеновской фотоэлектронной линии Nb 3d. Кружками представлен эксперимент, точками показан теоретический спектр для 3 фаз, штрихпунктиром — 4 фаз, пунктиром — 5 фаз, сплошной линией — 6 фаз. В табл. 1 приведены энергии связи E_b и степени окисления z k -х фаз в зависимости от количества фаз K . Значения энергии связи E_b и степени окисления z получены при минимизации хи-квадрата при заданном K . В таблице приведены минимальные значения хи-квадрата при заданном K . Наилучшее разложение достигается при $K = 6$. Зная степень окисления, можно определить химическую формулу оксида для k -й фазы. Эти формулы приведены в табл. 1.

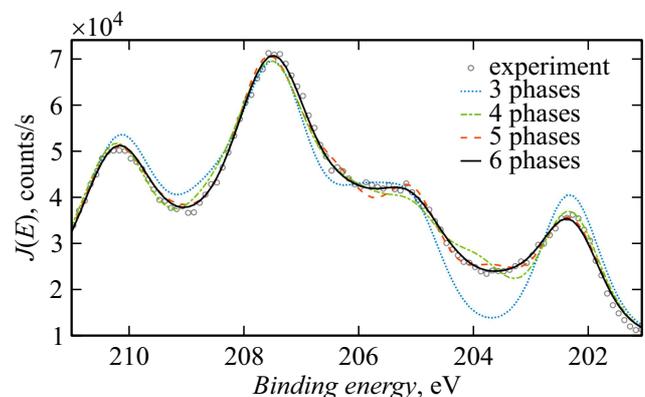


Рис. 5. Рассчитанный рентгеновский фотоэлектронный спектр в зависимости от количества фаз K при разложении спектральной рентгеновской фотоэлектронной линии Nb 3d.

Таблица 1. Энергия связи BE и степень окисления z k -й фазы в зависимости от количества фаз K при разложении спектральной рентгеновской фотоэлектронной линии Nb 3d

k	$K = 3$		$K = 4$		$K = 5$		$K = 6$		
	z	BE, eV	Формула						
1	0	202.3	0	202.3	0	202.3	0	202.3	Nb
2	3.5	205.9	1.6	203.9	1.3	203.6	1.0	203.3	Nb ₂ O
3	4.9	207.3	3.5	205.9	2.8	205.1	1.9	204.2	NbO
4			4.9	207.4	3.9	206.3	3.1	205.5	Nb ₂ O ₃
5					5.0	207.4	3.9	206.3	NbO ₂
6							5.0	207.4	Nb ₂ O ₅
χ^2	12.8167		2.4765		1.6769		1.0877		

1.4. Модель слоисто-неоднородной мишени

Для послойного анализа поверхности твердого тела необходимо создать модель мишени, описывающую эту поверхность. Измеряемый спектр РФЭС формируется участком мишени площадью порядка 1 mm^2 , характерные размеры которого на порядки больше глубины зондирования (около 10 nm). В этом случае происходит усреднение сигнала РФЭС по горизонтали, но не по вертикали. Тогда можно использовать модель мишени, состоящей из нескольких плоскопараллельных однородных слоев, имеющих толщину порядка нанометра, нанесенных на полубесконечную подложку. В этой модели горизонтальные неоднородности (островки, межслоевые шероховатости, включения и т.п.) усредняются по слою, эффективная толщина которого может быть меньше толщины монослоя (порядка 0.5 nm).

Каждый слой в многослойной мишени может быть многокомпонентным. Относительную концентрацию компоненты (связанного элемента) в слое можно рассчитать по фазовым относительным интенсивностям спектральных линий компонент, определенных после процедуры разложения рентгеновской фотоэлектронной спектральной линии на фазовые спектральные профили.

В данной модели мишени особую важность приобретает порядок расположения слоев (структура мишени). Этот порядок либо определяется заранее (из знания истории создания и последующей „жизни“ мишени), либо следует из обработки результатов нескольких экспериментов РФЭС с данной мишенью (например, РФЭС с угловым разрешением, [12]). При увеличении угла визирования θ глубина зондирования (информационная глубина) будет уменьшаться пропорционально $\cos\theta$. В этом случае вклад фаз, расположенных вблизи границы поверхности, в общий профиль рентгеновской фотоэлектронной спектральной линии будет более определяющим, чем вклад фаз, расположенных в глубине образца. Проведя измерения под различными углами визирования и

разложив рентгеновские фотоэлектронные спектральные линии при различных углах на фазовые спектральные профили, можно сделать предположение об очередности расположения слоев с той или иной фазой.

От выбора метода вычитания фона зависит точность расчета послойного состава исследуемой пленки. В свою очередь, для точного описания фона, сформированного неупруго рассеянными фотоэлектронами, необходимо знание послойного состава образца. Для решения такой задачи будем использовать итерационный подход. Сначала используем метод вычитания фона от полубесконечной однородной среды с потерями энергии в объеме и на поверхности; после определения послойного состава получим в первом приближении послойный профиль. Далее выделяем основной слой и используем метод вычитания фона для системы „подложка–слой“ — получим профиль во втором приближении. На третьем этапе используем метод вычитания фона для многослойной неоднородной среды.

Для уменьшения неопределенности количества слоев введем минимальную толщину однородного слоя, равную среднему расстоянию между монослоями в твердом теле (порядка 0.5 nm). Расчет начинается с максимально возможного количества слоев в предположении, что в каждом слое степень окисления основного элемента(-ов) одинаковая. Если при расчете получается, что некоторый слой имеет толщину меньше минимальной, то этот слой соединяется с ближайшим слоем, в котором степень окисления основного элемента больше. Вновь образованный слой будет многокомпонентным с некоторой эффективной толщиной. После этого проводится перерасчет толщин слоев. Такой подход позволяет существенно снизить количество вариантов расчетов, а сами варианты трактовать как профили, рассчитанные с различной детализацией по глубине.

Определение толщин многослойной модели будем проводить на основе подхода, изложенного в работе [2].

Толщина i -го слоя рассчитывается по простой формуле

$$d_i = \lambda_i \cos \theta \ln \left[\frac{I_i / (n_i \omega_{hv \rightarrow ei}(\psi) \lambda_i)}{\sum_{j=0}^{i-1} I_j / (n_j \omega_{hv \rightarrow ej}(\psi) \lambda_j)} + 1 \right], \quad (21)$$

где I_i — фазовая относительная интенсивность в i -м слое; n_i — атомная концентрация в i -м слое; λ — средняя длина свободного неупругого пробега (IMFP); $\omega_{hv \rightarrow ei}(\psi)$ — дифференциальное сечение рождения фотоэлектрона в i -м слое; ψ — угол между направлениями падающего на атом фотона и вылетевшего из атома фотоэлектрона.

Формула (21) для расчета толщин слоев была выведена для фотоэлектронов, которые после рождения не испытывают упругого рассеяния, приводящего к изменению направления движения (SLA). Однако многократное упругое рассеяние может ослаблять поток электронов, движущихся в прямолинейном направлении. Для учета этого влияния используют приближение эффективной длины затухания (Effective Attenuation Length — EAL). В этом приближении в формулу для расчета толщин слоев на место средней длины свободного неупругого пробега подставляется параметр L_{eff} — эффективная длина затухания. Значения L_{eff} могут быть различными при использовании в различных аналитических процедурах.

В работе А. Яблонского [13] показано, что необходимо вводить разные эффективные длины затухания для фотоэлектрона, движущегося в тонком слое, L_{th} и в полубесконечной среде L_{qa} :

$$L_{\text{th}} = (1 - 0,738\Lambda)\lambda, \quad L_{\text{qa}} = (1 - 0,147\Lambda - 0,164\Lambda^2)\lambda, \quad (22)$$

где $\Lambda = \lambda / (\lambda + \lambda_{\text{tr}})$, λ_{tr} — средняя длина транспортного пробега (TRMFP) фотоэлектрона в веществе.

Используя (22), модифицируем формулу для расчета толщины i -го слоя с учетом многократного упругого рассеяния:

$$d_i = L_{\text{th}i} \cos \theta \ln \left[\frac{I_i / (n_i \omega_{\gamma \rightarrow ei} L_{\text{qa}i})}{\sum_{j=0}^{i-1} I_j / (n_j \omega_{\gamma \rightarrow ej} L_{\text{qa}j})} + 1 \right]. \quad (23)$$

Определим глубину зондирования (информационную глубину) d_{inf} — максимальную толщину слоя в мишени „слой–подложка“, которую можно найти по формуле (23), если отношение $I_1/I_0 = 100$. Это отношение берется из соображений, что фазовые интенсивности мы определяем с точностью до 1%. Примем, что произведения $n_1 \omega_{\gamma \rightarrow e1} \lambda_1 \approx n_0 \omega_{\gamma \rightarrow e0} \lambda_0$. Тогда из формулы (23) получим

$$d_{\text{inf}} = 4.62 \lambda_1 \cos \theta. \quad (24)$$

Для определения минимально возможной толщины примем отношение $I_1/I_0 = 0.01$. Тогда из формулы (23)

получим

$$d_{\text{min}} = 0.01 \lambda_1 \cos \theta. \quad (25)$$

Средняя длина свободного пробега фотоэлектрона — около 2 nm. В этом случае минимальная толщина усредненного слоя, которую можно определить с помощью данного метода, имеет величину около 0.02 nm или 0.04 монослоя. Если толщина слоя меньше 1 монослоя, то это говорит об островковой структуре самого слоя. Таким образом, представленный в настоящей работе метод определения послойного состава имеет субнанометровое разрешение.

2. Послойный химический фазовый анализ окисленной ультратонкой ниобиевой пленки

Рентгеновские фотоэлектронные спектры были получены с помощью модуля электронно-ионной спектроскопии на базе платформы Нанофаб 25 (НТ-МДТ). В аналитической камере достигался сверхвысокий безмасляный вакуум порядка 10^{-6} Pa. Спектры снимались электростатическим полусферическим энергоанализатором SPECS Phoibos 225 с использованием рентгеновской пушки с Mg-анодом. Калибровка энергоанализатора выполнялась с использованием образцов из Cu, Ag и Au. Энергетическое разрешение спектрометра по линии Ag $3d_{5/2}$ составляло 0.78 eV (полная ширина на полувысоте) для монохроматического рентгеновского излучения Mg K α . Энергоанализатор работал в режиме FAT (Fixed Analyzer Transmission). Для обзорных спектров была установлена энергия замедления в линзе энергоанализатора $E_{\text{pass}} = 80$ eV, для детальных — $E_{\text{pass}} = 20$ eV.

2.1. Окисленная на воздухе ультратонкая пленка ниобия на кремниевой подложке

Пленка ниобия была нанесена на кремниевую подложку методом магнетронного напыления в установке Pfeiffer Vacuum SLS630G. Толщина пленки при напылении контролировалась по известной скорости напыления (скорость напыления была подтверждена при исследовании пленок методом ТЕМ). После выгрузки из камеры пленка окислилась на воздухе.

При проведении элементного анализа методом РФЭС окисленной на воздухе ультратонкой пленки ниобия на кремниевой подложке были обнаружены элементы Nb (31.4%), O (58.4%), C (10.2%). Кремний не был обнаружен. Это говорит о том, что глубина залегания кремния в мишени больше, чем глубина зондирования (информационная глубина). Фазовый анализ будем проводить, используя метод разложения рентгеновской фотоэлектронной спектральной линии на фазовые спектральные профили. Так как в пленке обнаружены элементы ниобий и кислород, в ней должны присутствовать различные фазы ниобия: металлический ниобий, субоксиды ниобия и высший оксид ниобия. Углерод находится

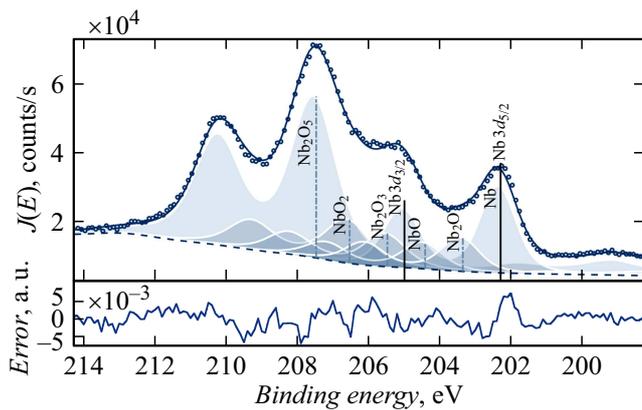


Рис. 6. Рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Nb 3d от окисленной ниобиевой пленки.

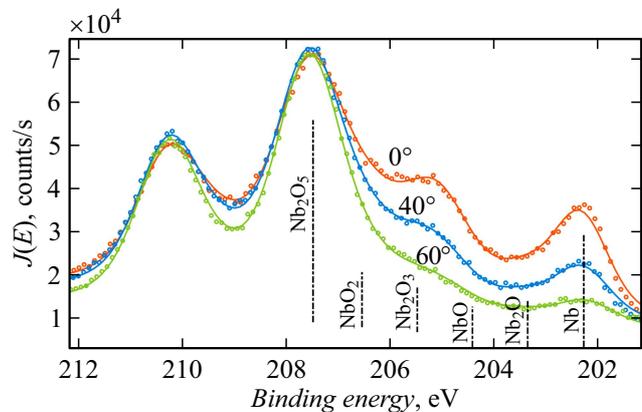


Рис. 7. Рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Nb 3d от окисленной ниобиевой пленки при различных углах визирования.

в приповерхностных слоях, осажденных из воздуха. Химические связи ниобия с углеродом не обнаружены. При разложении рентгеновской фотоэлектронной спектральной линии обнаружены фазы Nb, Nb₂O, NbO, Nb₂O₃, NbO₂, Nb₂O₅ (рис. 5). На рис. 6 представлен рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Nb 3d окисленной ультратонкой ниобиевой пленки. Кружками обозначены экспериментальные данные, сплошной линией — теоретическая интерпретация спектра, закрашенными областями — фазовые спектральные профили, штриховой линией — фон. Фон рассчитывался с использованием двухслойной многокомпонентной модели мишени (рис. 2).

Информационная глубина анализа зависит от вещества и угла визирования. Для мишени из оксида ниобия при угле визирования 0° она равна 9.6 nm, 40° — 7.4 nm и 60° — 4.8 nm.

Фазовый анализ показывает, что при увеличении угла визирования относительная интенсивность пиков, соответствующих фазе Nb₂O₅, значительно увеличивается, относительные интенсивности пиков фаз NbO₂ и Nb₂O₃

слабо увеличиваются, относительные интенсивности пиков фаз Nb₂O и NbO уменьшаются, относительная интенсивность пиков фазы Nb сильно уменьшается. Это позволяет предложить модель мишени, состоящей из 4 слоев на кремниевой подложке: нижний слой 1 состоит из Nb, слой 2 — Nb₂O и NbO, слой 3 — NbO₂ и Nb₂O₃, верхний слой 4 — Nb₂O₅.

На рис. 7 представлены рентгеновские фотоэлектронные спектры линии Nb 3d окисленной ультратонкой ниобиевой пленки при различных углах визирования 0°, 40° и 60°. Кружками показаны экспериментальные данные, сплошной линией — расчет.

Расчет толщин слоев проводится по формуле (23). Результаты расчета представлены в табл. 2. Толщины слоев, рассчитанные для различных углов визирования, совпадают. Это говорит об адекватности выбранной модели мишени.

2.2. Окисленная на воздухе ультратонкая пленка нитрида ниобия с буферным слоем из нитрида галлия на сапфировой подложке

Процесс создания пленок нитрида ниобия на нитриде галлия описан в работе [14]. Буферный слой нитрида галлия выращивался на сапфировой основе методом химического осаждения из паровой фазы. Пленки нитрида ниобия создавались при помощи магнетронной напылительной установки Orion производства AJA International Inc. Мишень из металлического ниобия (99.9%) расплывалась в атмосфере аргона и азота (N₂). Относительная концентрация азота в смеси составляла 89.1%. Напыление проводилось при комнатной температуре со скоростью 1.2 Å/s.

Контроль полученных пленок проводился методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM). На изображении (рис. 8), взятом из работы [14], видно, что нитрид ниобия и нитрид галлия имеют монокристаллическую структуру и их кристаллические решетки почти точно совпадают. Толщина слоя нитрида ниобия — примерно 5 nm.

Было проведено исследование методом РФЭС той же самой ультратонкой пленки нитрида ниобия с буферным

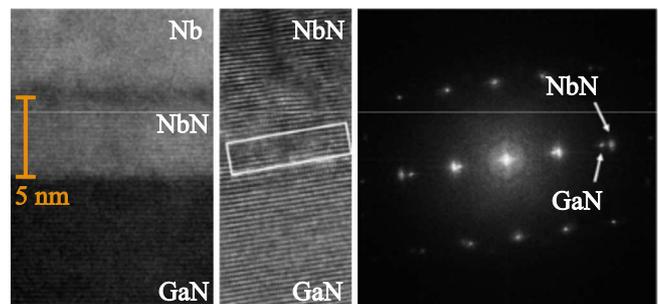
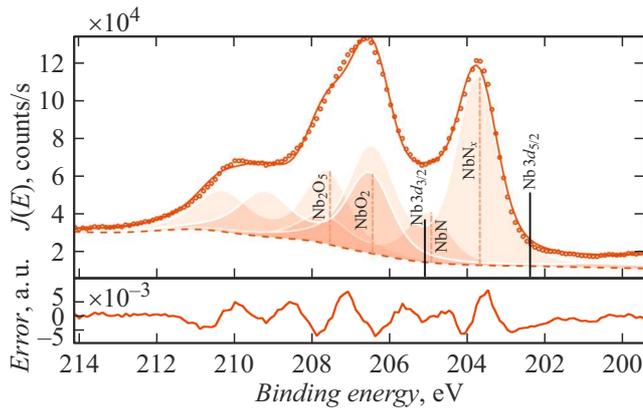


Рис. 8. Изображение поперечного сечения пленки NbN/GaN, полученное методом HRTEM [14].

Таблица 2. Послойный химический фазовый профиль окисленной пленки для различных углов визирования 0°, 40° и 60°

№	d, nm			Химическая формула
	0°	40°	60°	
4	2.4 ± 0.3	2.4 ± 0.3	2.33 ± 0.21	Nb ₂ O ₅
3	1.25 ± 0.19	1.27 ± 0.18	0.94 ± 0.13	0.56Nb ₂ O ₃ + 0.44NbO ₂
2	1.50 ± 0.22	1.30 ± 0.18	1.26 ± 0.16	0.55Nb ₂ O + 0.45NbO
1	Толщина не определена			Nb

**Рис. 9.** Рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Nb 3d от пленки нитрида ниобия с буферным слоем нитрида галлия.

слоем из нитрида галлия на сапфировой подложке, что и в работе [14].

При проведении элементного анализа пленок NbN/GaN/Sp были обнаружены следующие элементы: Nb (40.5%), O (38.7%), N (16.2%), Ga (1.4%), остаточные следы C (2.4%) и Na (0.8%). Алюминий не был обнаружен. Таким образом, толщина слоев над сапфировой подложкой больше глубины зондирования.

Фазовый анализ ультратонких пленок NbN/GaN на подложке Sp проводится одновременно по спектральным фотоэлектронным линиям N 1s, O 1s, Nb 3d, Ga 3d. При анализе фотоэлектронных линий N 1s и Nb 3d определены различные фазы нитрида ниобия NbN и NbN_x; линий O 1s и Nb 3d — оксиды и субоксиды ниобия NbO₂, Nb₂O₅; линии N 1s, Ga 3d — различные фазы нитрида галлия GaN и GaN_x.

На рис. 9 представлены рентгеновские фотоэлектронные спектры линий Nb 3d ультратонкой пленки NbN/GaN/Sp. Сплошной линией показаны расчетные спектры, кружками — эксперимент, штриховой линией — фон, вычисленный по методу, рассматриваемому в настоящей работе, заливкой показаны фазовые спектральные линии: NbN, NbN_x, NbO₂, Nb₂O₅.

Для послойного анализа введем модель мишени. Из истории ее создания известно, что ниобий был напылен в атмосфере азота и аргона поверх пленки нитрида галлия на сапфировой подложке. Далее произошло атмосферное окисление, и сверху образовалась

Таблица 3. Послойный химический фазовый профиль окисленной пленки NbN/GaN/Sp

N	d, nm	Химическая формула
3	1.23 ± 0.19	0.48NbO ₂ + 0.52Nb ₂ O ₅
2	5.3 ± 0.4	0.22NbN + 0.78NbN _x
1	Толщина не определена	
		0.24GaN + 0.76GaN _x

пленка оксида ниобия. Таким образом, модель мишени будет состоять из трех слоев. В качестве основы выступает слой нитрида галлия на сапфировой подложке, далее — пленка нитрида ниобия и сверху оксидный слой. В табл. 3 приведен послойный химический фазовый профиль окисленной пленки NbN/GaN/Sp. Толщина слоя нитрида ниобия — 5.3 ± 0.4 nm. Это соответствует измерениям, проведенным методом HRTEM (рис. 8).

Заключение

В работе предлагается комплексный *in situ* метод неразрушающего послойного химического фазового анализа многослойных неоднородных ультратонких пленок с субнанометровой точностью до глубин несколько десятков нанометров. Основа метода — в максимально точном решении задач РФЭС: задачи вычитания фона, сформированного фотоэлектронами, многократно неупруго рассеивающимися в многослойной неоднородной среде, и задачи разложения рентгеновской фотоэлектронной спектральной линии на фазовые спектральные профили.

Были проанализированы окисленные на воздухе ультратонкие пленки ниобия и нитрида ниобия. Определены послойные химические фазовые профили этих пленок. Для пленки нитрида ниобия получено, что толщина слоя, рассчитанная в работе методом РФЭС, соответствует толщине слоя нитрида ниобия, полученной методом ТЕМ высокого разрешения.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания № FSWF-2023-0016.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.E. Galindo, R. Gago, D. Duday, C. Palacio. *Analyt. Bioanalyt. Chem.*, **396** (8), 2725 (2010). DOI: 10.1007/s00216-009-3339-y
- [2] A.V. Lubenchenko, A.A. Batrakov, A.B. Pavolotsky, O.I. Lubenchenko, D.A. Ivanov. *Appl. Surf. Sci.*, **427**, 711 (2018). DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.07.256
- [3] S. Tougaard. *Surf. Sci.*, **216** (3), 343 (1989). DOI: 10.1016/0039-6028(89)90380-4
- [4] S. Tougaard. *J. Electron Spectr. Related Phenomena*, 178–179, 128 (2010). DOI: 10.1016/j.elspec.2009.08.005
- [5] M. Vos, P.L. Grande. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **407**, 97 (2017). DOI: 10.1016/j.nimb.2017.05.064
- [6] S. Doniach, M. Sunjic. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **3** (2), 285 (1970). DOI: 10.1088/0022-3719/3/2/010
- [7] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data* (Physical Electronics, 1979)
- [8] A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, C.J. Powell. *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database* (2008)
- [9] A.R. Miedema, R. Boom, F.R. De Boer. *J. Less Common Metals*, **41** (2), 283 (1975). DOI: 10.1016/0022-5088(75)90034-X
- [10] S. Badrinarayanan, S. Sinha. *J. Appl. Phys.*, **69** (3), 1141 (1991). DOI: 10.1063/1.347294
- [11] K. Artyushkova, B. Kiefer, B. Halevi, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, P. Atanassov. *Chem. Commun.*, **49** (25), 2539 (2013). DOI: 10.1039/C3CC40324F
- [12] J. Zemek, J. Houdkova, P. Jiricek, T. Izak, M. Kalbac. *Appl. Surf. Sci.*, **491**, 16 (2019). DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.06.083
- [13] A. Jablonski. *Surf. Sci.*, **688**, 14 (2019). DOI: 10.1016/j.susc.2019.05.004
- [14] S. Krause, V. Afanas'ev, V. Desmaris, D. Meledin, A. Pavolotsky, V. Belitsky, A. Lubenchenko, A. Batrakov, M. Rudziński, E. Pippel. *IEEE Transactions Appl. Superconduct.*, **26** (3), 1 (2016). DOI: 10.1109/TASC.2016.2529432