

Количественный локальный анализ элементного состава материалов методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов в рамках просвечивающей растровой электронной микроскопии в условиях наложения линий характеристических потерь

© К.Е. Приходько,^{1,2} М.М. Дементьева¹

¹Национальный исследовательский центр „Курчатовский Институт“,
123182 Москва, Россия

²Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ,
115409 Москва, Россия
e-mail: prihodko_ke@nrcki.ru

Поступило в Редакцию 15 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 15 апреля 2024 г.

Принято к публикации 15 апреля 2024 г.

Разработан метод обработки спектров характеристических потерь энергии электронов для проведения количественного анализа атомных концентраций элементов в рамках просвечивающей растровой электронной микроскопии в условиях близкого расположения линий различных элементов. Кроме того, рассмотрен случай наличия особенностей на спектре энергетических потерь, который, в свою очередь, затрудняет выделение фона при проведении стандартного анализа. На примере исследования атомного состава тонкой пленки NbN показано уменьшение разброса получаемых значений концентраций для различных точек образца до нескольких атомных процентов.

Ключевые слова: спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), просвечивающая растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, тонкие сверхпроводящие пленки NbN, вычитание фона в СХПЭЭ, перекрытие линий характеристических потерь.

DOI: 10.61011/JTF.2024.08.58559.122-24

Введение

В настоящее время разрабатываемые наноматериалы, обладающие требуемыми конфигурациями служебных характеристик, являются объектами материаловедческого дизайна, поскольку физические свойства нанозадач определяются как их атомным составом, так и микроструктурой. Поэтому чрезвычайно востребованными являются методы локальной верификации атомного состава, которые могут быть реализованы в рамках просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с применением спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ, в англоязычной литературе EELS).

СХПЭЭ в области ПЭМ является на сегодняшний день одним из самых информативных инструментов исследования материалов. Данный метод позволяет решить широкий спектр задач, в частности, получение данных о химическом составе образцов, включая содержание легких элементов и газов H₂ и He (англ.: Core-loss spectroscopy) [1–4]; картирование тонкой структуры спектров, дающее информацию о локальном окружении атомов и химических связях, плотности состояний DOS (ELNES — Energy Loss Near Edge

Structure) [5–9]; построение карт распределения элементов (EELS mapping) [10,11]; построение фильтрованных изображений в режиме ПЭМ (EFTEM imaging) [12–14]; измерение энергии плазменных колебаний (Low-loss spectroscopy) [15] и др.

В режиме ПРЭМ электронный зонд фокусируется в точку малого диаметра ($\sim 0.1\text{--}0.15\text{ нм}$), что с учетом небольшой толщины образца (10–20 нм) и значительной энергии электронов (200–300 кэВ) позволяет получать аналитическую информацию, например, спектры СХПЭЭ от области, сравнимой с диаметром электронного зонда. Разработанные стандартные методы определения атомных концентраций элементов в интересующей точке образца по спектрам СХПЭЭ [16] дают хорошие результаты в том случае, когда края поглощения анализируемых химических элементов достаточно разнесены по энергии, т.е. при регистрации интенсивности сигнала поглощения линии других элементов не мешают производить вычисление соответствующих фоновых кривых и интегрирование интересующих кривых поглощения в заданных энергетических интервалах.

Однако, к сожалению, так бывает далеко не всегда. Типичной ситуацией является наложение либо самих краев поглощения различных элементов, либо пиков

протяженной структуры краев поглощения других элементов на интересующий край поглощения измеряемого элемента, что увеличивает погрешность и делает применение стандартных процедур неэффективным.

Известные из литературы методы преодоления данного затруднения [17], суть которых сводится к использованию эталонных спектров, полученных от „мешающих“ элементов, и подгонки экспериментальных кривых под сумму спектров от всех элементов с применением итерационных алгоритмов для поиска весовых коэффициентов, в большинстве случаев плохо применимы, поскольку форма линии поглощения и ее интенсивность, а также химические сдвиги по энергии, существенно зависят от электронной конфигурации межатомных связей в химическом соединении, его степени окисления, а также от ближайших соседей для данного атома.

В настоящей работе на примере определения атомного состава тонкопленочного нитрида ниобия на образцах поперечных срезов, в спектрах которых пики поглощения ниобия ($\text{Nb}-\text{M}_{3,2}$) накладываются на край поглощения азота ($\text{N}-\text{K}$), описан разработанный авторами метод последовательных преобразований участков спектра энергетических потерь, позволяющий исключить влияние линий поглощения $\text{Nb}-\text{M}_{3,2}$ на линию поглощения $\text{N}-\text{K}$. Данный подход позволил существенно повысить точность измерений атомных концентраций элементов.

1. Методика эксперимента

1.1. Микроскоп и спектрометр СХПЭЭ

Все исследования ПРЭМ проводились на просвечивающем электронном микроскопе FEI „Titan 80-300ST“ при энергии электронов 200 keV, с источником электронов с полевой эмиссией (Schottky FEG), оснащенным спектрометром энергетических потерь Gatan „GIF-2001“. Условия съемки спектров СХПЭЭ в режиме трансмиссионного сканирования выбирались исходя из технических параметров для данного микроскопа и обеспечения регистрации максимального количества электронов, претерпевших неупругое рассеяние. Поскольку одной из определяющих характеристик работы микроскопа в режиме ПРЭМ является размер зонда, оптимальный угол сходимости α составил 10 mrad, что обеспечивает минимальный вклад сферических аберраций. Следующим важным параметром, влияющим на эффективность сбора электронов, является приемный угол спектрометра β . Угол сбора β зависит от типа микроскопа и определяется расстоянием от плоскости экрана до плоскости входной апертуры спектрометра, диаметром апертуры, а также используемой длиной камеры. Для выбора оптимального угла β с учетом всех характеристик прибора можно воспользоваться зависимостью угла β от длины камеры микроскопа. В настоящей работе регистрация спектров характеристических потерь энергии электронов в области больших потерь была произведена при входной апертуре спектрометра

3 mm, длине камеры 60 mm, при этом угол β составил 14.82 mrad [18].

Кроме того, при съемке спектров СХПЭЭ необходимым условием является выставление оси зоны образца в случае использования монокристаллической подложки, что обеспечивает условие перпендикулярности поперечного среза образца к падающему пучку.

1.2. Образцы

В настоящей работе исследуется состав тонких сверхпроводящих пленок NbN. Толщина пленки NbN на подложке из монокристаллического сапфира составляла 5.5 nm. Образцы поперечных срезов для ПЭМ исследований были приготовлены методом вырезки ламели на установке со сфокусированным ионным пучком FEI „Helios Nanolab-650“.

1.3. Обработка спектров СХПЭЭ и интерпретация данных

Образцы поперечных срезов для проведения ПРЭМ исследований, изготовленные методом FIB [19], имеют толщину $t \sim 0.8\lambda$, где λ — длина свободного пробега электронов. Такая толщина образцов позволяет избежать дополнительных операций по деконволюции спектров с целью исключения эффектов многократного рассеяния [20].

Особое внимание при обработке спектров сфокусировано на удалении фоновой составляющей, которая вносит значительный вклад в интенсивность спектра в связи с ионизацией электронов на более низких энергетических уровнях, особенностями системы детектирования и функцией отклика детектора.

Типичный спектр энергетических потерь электронов состоит из нескольких областей, каждая из которых обусловлена различными процессами взаимодействия электронного пучка с атомами исследуемого материала. Самая интенсивная часть спектра — пик нулевых потерь (в англоязычной литературе — Zero-loss peak, ZLP), является результатом упругого взаимодействия электронов пучка с ядрами атомов мишени. Пик нулевых потерь используется для определения толщины ПЭМ образца, а также является важным компонентом в обработке спектров, а именно в проведении деконволюции спектра с целью исключения процессов многократного рассеивания. Разрешение СХПЭЭ определяется значением параметра FWHM для пика нулевых потерь, который, в свою очередь, зависит от типа электронной пушки. В настоящей работе разрешение составило ~ 0.7 eV. На практике пик нулевых потерь бывает несимметричен и имеет протяженный „хвост“, значительно выходящий за область FWHM. Данный факт необходимо учитывать при обработке спектра в области неупруго рассеянных электронов, поскольку „хвост“ вносит вклад в фоновую составляющую спектра в области плазмонных потерь

(в энергетическом диапазоне 4–40 eV). Область характеристических потерь энергии электронов находится в энергетическом интервале от 50 до 2000 eV, обусловлена кулоновским взаимодействием между падающим электроном и электронами атомов мишени. Резкие скачки потерь энергии соответствуют краям поглощения конкретного элемента, которые накладываются на фон, существенный вклад в который вносят „хвост“ от плазмонных потерь, более низкие края поглощения от других элементов, многократные рассеяния и инструментальный шум.

Классической функцией вычитания фона при анализе спектров СХПЭЭ является степенная функция вида

$$I_{bkg}(E) = AE^{-r}, \quad (1)$$

где I_{bkg} — количество электронов на канал в заданном энергетическом интервале δ вблизи края поглощения; E — потери энергии, A и r — константы, зависящие от тока эмиссии, толщины образца, угла сбора детектора β и других факторов. При этом ширина энергетического интервала δ , в котором производится вычитание фоновой составляющей, должна превышать по величине более десяти энергетических каналов и составлять менее 30% от энергии края поглощения для анализируемого химического элемента [20].

Однако в работах [21,22] показано, что анализ спектров в области больших потерь энергии с использованием функции вида (1) не всегда дает положительный результат. Это связано, во-первых, с узким энергетическим окном предкраевой области δ , что влияет на определение параметров A и r и значительно сказывается на экстраполяции функции фона в области края поглощения, особенно если энергетическое окно сигнала много больше предкраевого интервала. Во-вторых, предкраевая область δ не может быть описана степенной функцией, например, в случае перекрытия или близкого расположения характеристических краев поглощения разных химических элементов. В литературе предлагается следующие алгоритмы решения задачи проведения линии фона в таких ситуациях, которые не лишены недостатков.

Например, для вычитания фона предлагается использовать альтернативные модели:

экспоненциальная функция одночлена

$$f(x) = ae^{bx}, \quad (2)$$

двучлена

$$f(x) = ae^{bx} + ce^{dx}, \quad (3)$$

полиномиальная функция

$$f(x) = a_n x^n + a_{n-1} x^{n-1} + \dots + a_0, \quad (4)$$

полилогарифмическая функция [23]:

$$f(x) = Li_s(x). \quad (5)$$

Однако и в этих случаях необходимо удостовериться в правильности вычитания фона на образцах известного состава. Известно, что функция полинома имеет значительный разброс при экстраполяции в больших интервалах по энергии. Количественная оценка соответствия линии фона реальному спектру в энергетическом окне δ проводится согласно статистике критерия хи-квадрата Пирсона:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(y - y_i)^2}{y^2}, \quad (6)$$

где y_i — счетчик электронов в i -м канале, $y = \ln I$.

Учесть вклад фоновой составляющей можно также в рамках метода первой производной. Такой подход реализуется для детекторов с параллельной регистрацией спектров (в англоязычной литературе parallel-collection EELS) [24]. Спектры, смещенные друг относительно друга на несколько электронвольт, вычитаются один из другого. Такая обработка исключает медленно меняющуюся фоновую составляющую спектра, и наоборот, быстро меняющаяся интенсивность края поглощения элемента проявляется в виде классических разностных пиков, подобных обработке оже-спектров.

Рассмотрим наиболее часто используемый способ вычитания фона с применением зависимости (1). Для случая частичного перекрытия краев поглощения различных элементов, когда предкраевую область нельзя использовать для определения параметров A и r и соответственно для вычитания фона по закону (1), в работе [17] предлагается особый алгоритм обработки таких спектров. В данном методе используется разделение области под спектром на два подпространства — фон и сигнал. Фон вычитается непосредственно под краем поглощения в виде полиномиальной функции низкого порядка ($n = 1$ или 2). Функция полинома является оптимальной для выбора функции фона в области больших потерь энергии электронов в связи с малым количеством определяемых параметров и простотой расчета. Данный алгоритм подходит для спектров, не имеющих достаточного энергетического окна перед краем поглощения анализируемого химического элемента. Существенным недостатком такого подхода является тот факт, что фон должен быть описан комбинацией линейных функций, в противном случае алгоритм не работает.

Самым распространенным способом учета фона является алгоритм, реализованный в программном обеспечении фирмы Gatan для обработки спектров СХПЭЭ Gatan Microscope Suite (GMS), использующий нелинейный метод наименьших квадратов для расчета степенной функции вычитания фона. Также из литературных источников известны другие альтернативные программные пакеты для количественной обработки СХПЭЭ спектров: EELSMODEL [25], плагин ImageJ CSI [26], автоматическое извлечение карт в MATLAB [27]. Каждая из разработанных моделей решает свою конкретную задачу в области спектроскопии энергетических потерь электронов.

В настоящей работе мы предлагаем алгоритм обработки спектров, которые состоят из перекрывающихся краев поглощения элементов, не имеют достаточной предкраевой области, и линия фона для изучаемых химических элементов не описывается линейной функцией. Разработанный нами программный код реализован на языке Delphi и включает в себя функцию анализа пиков, подгонку симметричных пиков функцией Лоренца, удаление перекрывающихся пиков и проведение линии фона по степенному закону с расчетом параметров A и r , входящих в выражение (1), методом наименьших квадратов.

Основой разработанного метода обработки спектров является последовательное удаление всех нежелательных „особенностей“ в той области энергий, которая используется для аппроксимации линии фона до характеристической линии изучаемого химического элемента. В ходе реализации последовательного удаления „особенностей“ используется предположение о том, что интегральный фон описывается выражением (1), а все удаляемые нежелательные „особенности“ описываются суммой симметричных распределений, в качестве которых используются распределения Лоренца.

2. Результаты и обсуждение

Для реализации пространственного разрешения при анализе распределения концентраций химических элементов в образце на уровне долей нанометра, т.е. сопоставимом с минимальным размером электронного зонда, набор единичных спектров производился в режиме ПРЭМ в отдельной точке образца. Время набора спектра в точке образца обычно составляло $\sim 0.5\text{--}1.5\text{ с}$ и определялось достижением достаточного числа электронных импульсов в интересующей области потерь энергий совместно с соображениями о механической стабильности положения образца в ходе набора спектра с учетом аппаратной реализации алгоритмов коррекции дрейфа. Использованный угол сбора сигнала превышал угол падения электронов, что гарантировало полную регистрацию всех актов неупругого рассеяния в ходе проведения анализа, т.е. максимальную эффективность сбора сигнала. Единичные спектры регистрировались в диапазоне энергий $140\text{--}652\text{ эВ}$ с разрешением по энергии 0.5 эВ .

2.1. Обработка единичного спектра

На рис. 1 показан исходный спектр потерь электронов (кривая 1), снятый в режиме ПРЭМ от наноразмерного зерна NbN, на котором видны линии характеристических потерь от атомов ниобия Nb—M_{4,5}, Nb—M₃, Nb—M₂, а также линия потерь от атомов азота N—K.

Поскольку перед линией ниобия Nb—M_{4,5} спектр потерь является гладким и не содержит дополнительных

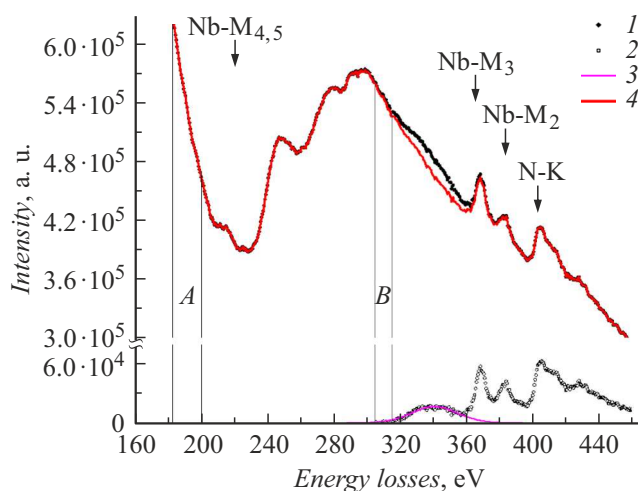


Рис. 1. Спектры потерь электронов NbN: 1 — исходный; 2 — после вычитания фона в окне B; 3 — подгонка протяженной особенности спектра; 4 — после вычитания особенности 3 из кривой 1.

особенностей, энергетическое окно A ($183\text{--}200\text{ эВ}$) может быть непосредственно использовано для вычитания фона в соответствии со степенной зависимостью от энергии, согласно формуле (1), и последующего подсчета сигнала от атомов Nb — интеграла в энергетическом окне $205\text{--}230\text{ эВ}$.

Однако непосредственное применение стандартной процедуры учета фона для получения интегрального сигнала от атомов азота, как видно из рис. 1 кривая 1, крайне затруднительно в связи с наличием линий потерь Nb—M₃ и Nb—M₂, расположенных в непосредственной близости к линии потерь N—K.

Кроме того, внимательное изучение кривой 1 на рис. 1 показывает, что и до линий потерь Nb—M₃ и Nb—M₂ наблюдается увеличение интенсивности в энергетическом интервале от 320 до 355 эВ , которое мешает выделению фона с применением степенной зависимости от энергии. Для решения этой проблемы предлагается удалить из экспериментального спектра данную особенность с применением следующего алгоритма. Сначала выделяем область спектра со стороны меньших энергий, где данное увеличение интенсивности еще не проявляется, в нашем случае — энергетическое окно B от 305 до 315 эВ . В энергетическом окне B проводим линию фона с использованием степенной зависимости от энергии по формуле (1), после чего вычитаем фон из экспериментальной кривой и получаем сигнал, показанный на рис. 1, кривая 2. На рис. 1, кривая 2 отчетливо виден широкий пик с центром при энергии 340 эВ , который выделяется с применением подгонки экспериментальной кривой под расчетную в виде одиночного симметричного пика методом наименьших квадратов. В качестве симметричных пиков в настоящей работе мы используем распределение

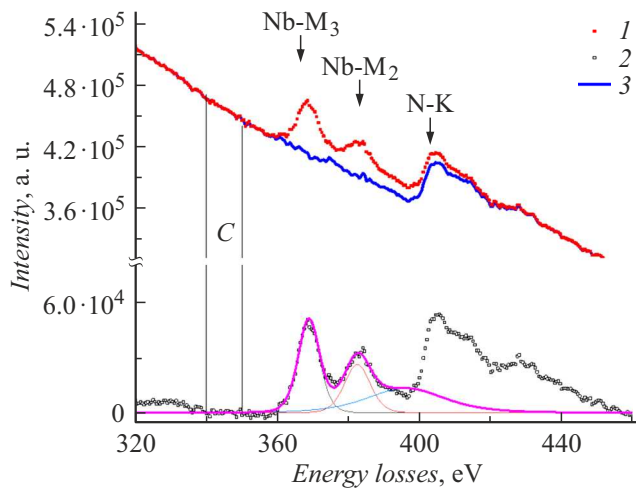


Рис. 2. Спектры потерь электронов NbN: 1 — после удаления особенности (рис. 1); 2 — после вычитания фона в окне C; 3 — после подгонки и вычитания линий Nb.

Лоренца:

$$y(x) = \left[1 + \left(\frac{x-d}{e} \right)^2 \right]^{-f}, \quad (7)$$

поскольку оно позволяет варьировать форму пика в более широких пределах по сравнению с другими, например, распределением Гаусса, за счет параметра формы f , который определяет крутизну спада сигнала при удалении от максимума. После удаления особенности в виде единичного пика на кривой при 340 eV (рис. 1, кривая 3), экспериментальный спектр потерь приобретает вид, показанный на рис. 1, кривая 4.

Теперь для улучшения качества проведения фона при получении сигнала от азота необходимо удалить из экспериментального спектра характеристические линии потерь Nb–M₃ и Nb–M₂. Для решения этой задачи в настоящей работе предлагается сначала вычесть фон до линий Nb–M₃ и Nb–M₂, затем удалить эти линии после выполнения процедуры подгонки. В работе такой алгоритм реализован следующим образом.

На обработанном на предыдущем этапе спектре, показанном на рис. 1, кривая 4, выбирается энергетическое окно C в интервале потерь энергии от 340 до 350 eV до линий Nb–M₃ и Nb–M₂ (рис. 2, кривая 1), в котором находится линия фона с использованием стандартной степенной функции по формуле (1). После вычитания фона из кривой 1 на рис. 2 спектр приобретает вид, представленный на рис. 2, кривая 2, содержащий в явном виде требующие удаления линии ниобия. Подгонка линий ниобия Nb–M₃ и Nb–M₂ на участке потерь энергии от 355 до 400 eV производится под три симметричных пика, первый из которых отвечает линии Nb–M₃, второй — линии Nb–M₂, а третий пик описывает небольшое плато на участке от 390 до 400 eV (рис. 2, кривая 2).

Подгонка экспериментального спектра под сумму трех пиков Лоренца (7) на участке 390 до 400 eV проводится

с помощью нелинейного метода наименьших квадратов. Использование области энергии до пика потерь энергии для азота (N–K) гарантирует отсутствие влияния потерь от взаимодействия с атомами азота.

Далее из спектра на рис. 2, кривая 1 вычитаются интенсивность всех трех пиков после их подгонки, и спектр потерь энергии приобретает вид кривой 3, показанной на рис. 2. Как видно из рис. 2, кривая 3, в результате проведенной обработки влияние линий Nb–M₃ и Nb–M₂ на область потерь энергии до характеристической линии азота полностью нивелируется.

После этого производится стандартное вычитание фона из преобразованного спектра на рис. 2, кривая 3 для линии азота в диапазоне энергий от 358 до 384 eV с применением степенной функции согласно формуле (1).

На рис. 3, кривая 1 показан конечный спектр линии азота после проведения описанной выше обработки в сравнении с линией потерь от атомов азота для кристалла GaN (рис. 3, кривая 2).

После окончательной обработки спектров производится стандартный расчет [3] относительных атомных концентраций элементов (Nb и N) для идентификации состава исследуемой пленки нитрида ниобия путем интегрирования участков спектра линий ниобия (Nb–M_{4,5}) в диапазоне энергий от 205 до 230 eV и азота (N–K) в диапазоне энергий от 392 до 417 eV. Используемые значения сечений потерь энергии электронов при взаимодействии с атомами ниобия и азота составляют: $\sigma_{\text{Nb}} = 2949$ barn и $\sigma_{\text{N}} = 1100$ barn.

Относительные атомные концентрации элементов рассчитываются по стандартному соотношению

$$\frac{C_{\text{N}}}{C_{\text{Nb}}} = \frac{I_{\text{N}} \sigma_{\text{Nb}}}{I_{\text{Nb}} \sigma_{\text{N}}}. \quad (8)$$

Предложенный в настоящей работе расчет относительных концентраций элементов с учетом проведения процедуры удаления линий элементов, присутствующих

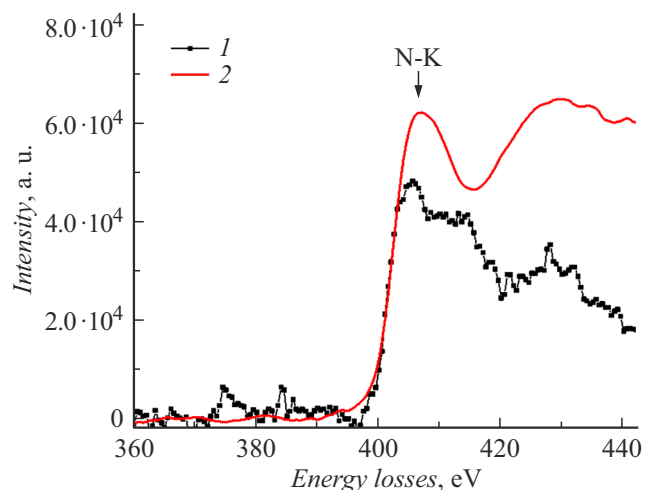


Рис. 3. Сравнение K-линии азота в NbN после обработки 1 с линией азота 2 в GaN.

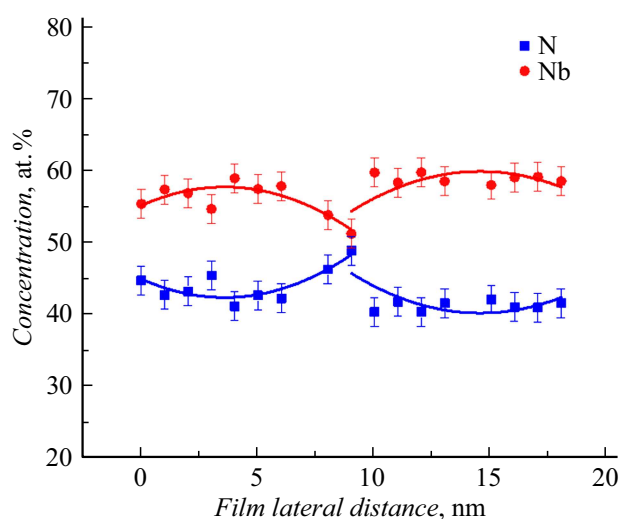


Рис. 4. Профиль распределения атомных концентраций элементов Nb и N вдоль пленки на середине ее толщины.

в области выделения фона до линии поглощения азота, был применен вдоль линии, параллельной поверхности подложки на глубине, равной половине толщины пленки. Результаты сканирования вдоль такой линии представлены на рис. 4. Как видно из рис. 4, профили концентраций как для азота, так и для ниобия не являются совсем однородными, на них наблюдаются колебания концентраций с периодом примерно равным ~ 7.5 nm, что качественно соответствует размеру зерна в исследуемой пленке нитрида ниобия. Средние значения концентраций химических элементов по результатам обработки двадцати точек составили: $C_{Nb} = (57 \pm 2)$ at.%, $C_N = (43 \pm 2)$ at.%. Однако, поскольку на рис. 4 видны плавные изменения концентраций с периодом, соответствующим размеру зерна, далее были проведены работы по картированию концентраций по площади поперечного сечения пленки.

2.2. Использование разработанного метода обработки спектров для картирования концентраций элементов по толщине пленки

Физические свойства нанокристаллических материалов, создаваемых различными методами осаждения или напыления, определяются распределением химических элементов как по толщине покрытий, так и по объему нанокристаллических зерен. Часто встречаются ситуации, когда в ходе процесса зарождения, роста зерен или в результате воздействия технологических факторов основные или примесные атомы перераспределяются по отношению к поверхности зерен, в результате чего состав материала на уровне отдельных зерен и в области межзеренных границ становится неоднородным, что может существенно изменять свойства пленок. Подобные эффекты наблюдаются не только в тонких пленках, но и

в массивных материалах, например, путем образования различного рода сегрегаций на границах зерен как в результате термической обработки в исходном состоянии [28], так и в результате протекания радиационно-индуцированных процессов. Как для нанокристаллических, так и для поликристаллических материалов вблизи границ зерен, визуализация распределения концентраций атомов возможна с применением методики картирования, что требует обработки серий спектров энергетических потерь электронов в каждой точке по площади снимка и последующих построений карт относительных концентраций химических элементов.

Путем осуществления вышеописанной обработки спектров в каждой точке картирования для них были получены значения относительных атомных концентраций элементов, и по данным результатам были построены карты распределения химических элементов Nb и N по площади образца, который представлял собой образец поперечного среза тонкой пленки нитрида ниобия на подложке из монокристаллического сапфира. Поскольку размер зерна нитрида ниобия составляет величину (5–6) nm, что соответствует толщине пленки, микроструктура сверхпроводящей пленки представляет собой совокупность сочлененных в один слой кристаллитов нитрида ниобия, расположенных на поверхности подложки. Исследование поперечных срезов таких образцов дает представление о распределении состава на уровне отдельных зерен и границ зерен, что может влиять на их сверхпроводящие характеристики.

На рис. 5 приведены карты распределения химических элементов по площади снимка, построенные с использованием разработанного метода обработки спектров: на рис. 5, *a* — карта распределения атомов ниобия, а на рис. 5, *b* — карта распределения атомов азота в сравнении с результатами аналогичного картирования, выполненного стандартным способом, который предусматривает проведение линии фона для выделения сигнала от взаимодействия электронного пучка с атомами азота в энергетическом окне от 358 до 393 eV без удаления линий ниобия Nb– M_3 и Nb– M_2 (рис. 5, *c* для Nb и рис. 5, *d* для N).

Как видно из анализа рис. 5, *a*, между двумя зернами нитрида ниобия наблюдается уменьшение концентрации ниобия и уменьшение концентрации азота, что указывает на вариации относительных концентраций элементов на границах зерен и в теле зерна. В то же время очевидно, что неоптимальное стандартное картирование, выполненное с проведением линии фона в энергетическом окне, содержащем линии поглощения другого элемента без их удаления, дает существенно больший разброс в полученных значениях атомных концентраций (рис. 5, *c, d*), а также не позволяет выявить колебания концентраций, обусловленных зеренной структурой исследуемого материала. Таким образом, очевидно, что удаление инородных линий и особенностей в спектрах энергетических потерь электронов в области энергий,

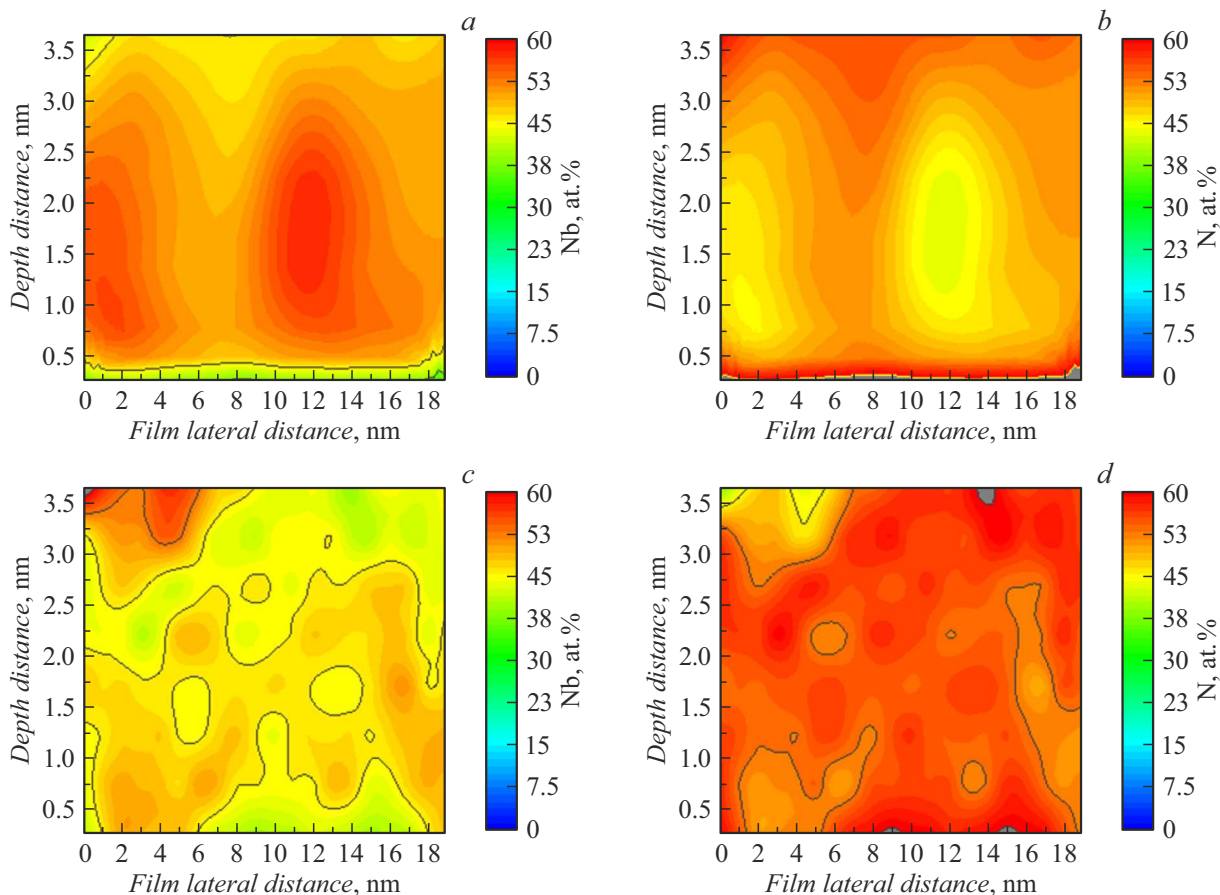


Рис. 5. Карты распределения: *a* — ниобия и *b* — азота по сечению образца, выполненные с использованием разработанного метода удаления сторонних линий в области аппроксимации фона для азота; *c* — ниобия и *d* — азота по сечению образца, выполненные с использованием стандартного метода без удаления сторонних линий в области аппроксимации фона для азота.

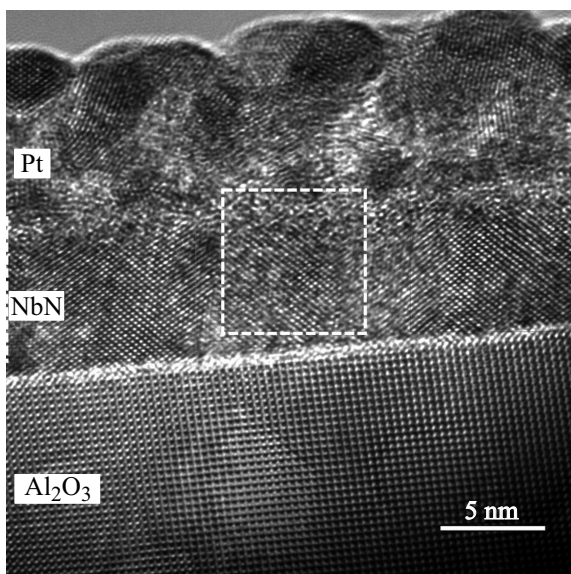


Рис. 6. ПЭМ изображение поперечного среза образца поликристаллической пленки NbN на подложке из монокристаллического сапфира. Размер зерна примерно соответствует толщине пленки. Низкий контраст от среднего зерна обусловлен его ориентацией относительно электронного пучка.

соответствующей окну аппроксимации фона исследуемого элемента, позволяет как улучшить точность измерений, так и выявлять тонкие особенности вариации атомных концентраций при сканировании по линии или по площади поперечного среза образца.

Построение подобных карт и их дальнейший анализ позволит получить дополнительную информацию относительно особенностей сверхпроводящих свойств нанокристаллических пленок. Особенно большое значение такой метод исследования может иметь при использовании ионного облучения и последующих отжигах для направленной модификации характеристик сверхпроводящих нанопроводов (в частности, перевода сверхпроводника в нормальное состояние [29]) при создании устройств на их основе [30].

На рис. 6 представлено ПЭМ изображение с атомным разрешением поперечного среза образца, на котором видно, что средний размер зерна нитрида ниобия примерно соответствует толщине пленки и составляет ~ 5.5 nm.

Таким образом, разработанный метод исключения влияния близко расположенных линий ниобия и других особенностей на спектрах энергетических потерь

электронов на линию потерь для атомов азота позволил уменьшить разброс экспериментально получаемых значений атомных концентраций в различных точках образца до уровня нескольких атомных процентов.

Заключение

Разработана процедура удаления влияния характеристических линий ниобия, расположенных в предкраевой области характеристической линии азота, а также других особенностей, на величину сигнала от атомов азота. Проведена обработка экспериментальных спектров NbN по разработанной процедуре. Для верификации правильности предложенного метода проведено сравнение формы линии поглощения азота с литературными источниками. Проведено построение карт распределения химических элементов по площади снимка на образцах поперечного среза тонкой пленки нитрида ниобия на подложке из монокристаллического сапфира.

Показано, что применение разработанного метода обработки спектров позволяет уменьшить разброс расчетных атомных концентраций элементов для разных точек образца до уровня нескольких атомных процентов.

Разработанный метод может быть использован для широкого класса материалов в ходе проведения локального анализа состава методом СХПЭЭ в условиях, когда наблюдается наложение линий характеристических потерь различных химических элементов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность В.Л. Столярову, Б.В. Гончарову, А.С. Фролову, В.Н. Мисько, Д.А. Гончаровой, Е.М. Малиевой за изготовление тонких пленок нитрида ниобия, а также Л.В. Кутузову за изготовление образцов поперечных срезов.

Финансирование работы

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ „Курчатовский институт“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] К.Е. Приходько, М.М. Дементьева. Кристаллография, **66** (4), 619 (2021). DOI: 10.31857/S0023476121040184
- [2] K.E. Prikhod'ko, M.M. Dement'eva. Crystallography Reports, **66** (4), 656 (2021). DOI: 10.1134/S1063774521040180
- [3] S. Fréchal, M. Walls, M. Kociak, J.P. Chevalier, J. Henry, D. Gorse. J. Nucl. Mater., **393** (1), 102 (2009). DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.05.011
- [4] M. Miyamoto, K. Sano, T. Sawae, M. Haruta, H. Kurata. J. Nucl. Mater. Energy, **36**, 101484 (2023). DOI: 10.1016/j.nme.2023.101484
- [5] H. Ikeno, T. Mizoguchi. Microscopy, **66** (5), 305 (2017). DOI: 10.1093/jmicro/dfx033
- [6] D. Bouchet, C. Colliex. Ultramicroscopy, **96** (2), 139 (2003). DOI: 10.1016/S0304-3991(02)00437-0
- [7] P. Schattschneider, M. Stöger, C. Hébert, B. Jouffrey. Ultramicroscopy, **93** (2), 91 (2002). DOI: 10.1016/S0304-3991(02)00144-4
- [8] S. Muto, H. Sugiyama, T. Kimura, T. Tanabe, T. Maruyama. Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms, **218** (1–4), 117 (2004). DOI: 10.1016/j.nimb.2003.12.001
- [9] N. Kawasaki, N. Sugiyama, Y. Otsuka, H. Hashimoto, M. Tsujimoto, H. Kurata, S. Isoda. Ultramicroscopy, **108** (5), 399 (2008). DOI: 10.1016/j.ultramic.2007.05.012
- [10] A. Gloter, V. Badjeck, L. Bocher, N. Brun, K. March, M. Marinova, M. Tencé, M. Walls, A. Zobelli, O. Stéphan, C. Colliex. Mater. Sci. Semicond. Process, **65**, 2 (2017). DOI: 10.1016/j.mssp.2016.07.006
- [11] H.L. Xin, C. Dwyer, D.A. Muller. Ultramicroscopy, **139**, **38** (2014). DOI: 10.1016/j.ultramic.2014.01.006
- [12] L.F. Valadares, F. Bragança, C. Silva, C.A. Leite, F. Galembeck. J. Colloid Interface Sci., **309** (1), 140 (2007). DOI: 10.1016/j.jcis.2006.12.059
- [13] M.J. Mohn, J. Biskupek, Z. Lee, H. Rose, U. Kaiser. Ultramicroscopy, **219**, 113119 (2020). DOI: 10.1016/j.ultramic.2020.113119
- [14] K. Kimoto, Y. Matsui. Ultramicroscopy, **96** (3–4), 335 (2003). DOI: 10.1016/S0304-3991(03)00099-8
- [15] M. Horák, T. Šikola. Ultramicroscopy, **216**, 113044 (2020). DOI: 10.1016/j.ultramic.2020.113044
- [16] R.F. Egerton. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope* (Springer, NY, 2011), DOI: 10.1007/978-1-4419-9583-4
- [17] S. Lu, K.J. Kormondy, A.A. Demkov, D.J. Smith. Ultramicroscopy, **195**, 25 (2018). DOI: 10.1016/j.ultramic.2018.08.013
- [18] М.М. Дементьева. Автореф. канд. дисс. (НИЦ „Курчатовский институт“, М., 2019)
- [19] К.Е. Приходько, М.М. Дементьева. ЖТФ, **93** (7), 1054 (2023). DOI: 10.21883/JTF.2023.07.55.769.67-23 [K.E. Prikhodko, M.M. Dement'eva. Tech. Phys., **68** (7), 983 (2023).] DOI: 10.61011/TP.2023.07.56650.67-23
- [20] D.B. Williams, C.B. Carter. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* (Springer, NY, 2009)
- [21] R.F. Egerton. Ultramicroscopy, **9** (4), 387 (1982). DOI: 10.1016/0304-3991(82)90101-2
- [22] R.F. Egerton, M. Malac. Ultramicroscopy, **92** (2), 47 (2002). DOI: 10.1016/S0304-3991(01)00155-3
- [23] K.L.Y. Fung, M.W. Fay, S.M. Collins, D.M. Kepaptsoglou, S.T. Skowron, Q.M. Ramasse, A.N. Khlobystov. Ultramicroscopy, **217**, 113052 (2020). DOI: 10.1016/j.ultramic.2020.113052
- [24] M.M. Disko, H. Shuman. Ultramicroscopy, **20** (1–2), 43 (1986). DOI: 10.1016/0304-3991(86)90167

- [25] J. Verbeeck, S. Van Aert. Ultramicroscopy, **106** (11–12), 976 (2006). DOI: 10.1016/j.ultramic.2004.06.004
- [26] R. Hovden, P. Cueva, J.A. Mundy, D.A. Muller. Microscopy Today, **21** (1), 40 (2013). DOI: 10.1017/S1551929512000995
- [27] C.S. Granerød, W. Zhan, Ø. Prytz. Ultramicroscopy, **184**, 39 (2018). DOI: 10.1016/j.ultramic.2017.08.006
- [28] G. Dosovitskiy, V. Dubov, P. Karpyuk, P. Volkov, G. Tamulaitis, A. Borisevich, A. Vaitkevičius, K. Prikhodko, L. Kutuzov, R. Svetogorov, A. Veligzhanin, M. Korzhik. J. Luminescence, **236**, 118140 (2021). DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118140
- [29] К.Е. Приходько, Г.Ю. Голубев. Письма в ЖТФ, **49** (17), 10 (2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.17.56079.19621 [K.E. Prikhodko, G.Yu. Golubev. Tech. Phys. Lett., **49** (9), 8 (2023). DOI: 10.61011/TPL.2023.09.56698.19621]
- [30] Б.А. Гурович, К.Е. Приходько, Л.В. Курузов, Б.В. Гончаров, Д.А. Комаров, Е.М. Малеева. ФТТ, **64** (10), 1390 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53079.47HH [B.A. Gurovich, K.E. Prikhodko, L.V. Kutuzov, B.V. Goncharov, D.A. Komarov, E.M. Malieva. Phys. Solid State, **64** (10), 1373 (2022). DOI: 10.21883/PSS.2022.10.54221.47HH]