13

Определение толщин ультратонких пленок с субнанометровой точностью методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

© О.И. Лубенченко, А.В. Лубенченко, Д.А. Иванов, Д.С. Лукьянцев, И.В. Иванова, П.В. Лобанов

Национальный исследовательский университет „Московский энергетический институт“,
111250 Москва, Россия
e-mail: IvanovaOII@mpei.ru

Поступило в Редакцию 14 мая 2026 г.
В окончательной редакции 14 мая 2026 г.
Принято к публикации 14 мая 2026 г.

Описана методика измерения толщин ультратонких пленок в нанометровом диапазоне методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для определения толщин ультратонких многослойных пленок создается модель слоисто-неоднородной мишени из нескольких плоскопараллельных однородных слоев, имеющих толщину порядка нанометра, нанесенных на полубесконечную подложку. В этой модели горизонтальные неоднородности усредняются по слою, эффективная толщина которого может быть меньше толщины монослоя. Каждый слой в многослойной мишени может быть многокомпонентным. Относительная концентрация компоненты в слое рассчитывается по парциальным интенсивностям спектральных линий компонент, определенных после процедуры разложения фотоэлектронной линии на составляющие пики. Для оценки влияния эффекта многократного упругого рассеяния фотоэлектронов на результаты расчета толщин пленок проведено компьютерное моделирование методом Монте–Карло. Предложена методика определения эффективной длины затенения для верхнего слоя и подложки, основанная на локальной оценке метода Монте–Карло. Применение этих эффективных длин затенения уменьшает относительную погрешность определения толщин слоев вплоть до 1%.

Ключевые слова: ультратонкие пленки, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, многократное упругое рассеяние фотоэлектронов, метод Монте–Карло, послойный анализ, эффективная длина затенения.

DOI: 10.61011/JTF.2026.10.63627.152-26

Введение

Измерение толщин ультратонких пленок является одной из важнейших задач метрологии при изготовлении полупроводниковых приборов. В работе [1] проанализированы различные аналитические методы (спектроскопическая эллипсометрия, просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия резерфордовского обратного рассеяния, рентгеновская рефлектометрия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) измерения толщин ультратонких пленок. В статье [1] приведены следующие результаты измерения толщины одинаковых пленок SiO_2/Si методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и эллипсометрии:

$$d_{\mathrm{XPS}} = 1.001 d_{\mathrm{test}} + 0.013,$$

$$d_{\mathrm{TEM}} = 0.915 d_{\mathrm{test}} + 0.804,$$

$$d_{\mathrm{ellipsometry}} = 0.986 d_{\mathrm{test}} + 1.016,$$

где d_{test} — эталонная толщина слоя SiO_2, измеренная в нанометрах. РФЭС, являясь методом химического анализа, идеально подходит для измерения толщин ультратонких пленок в нанометровом диапазоне, так как с ее помощью можно определить толщину по количеству химического вещества в пленке.

Для тонкой пленки, нанесенной на подложку, хорошо известна аналитическая формула для расчета толщины пленки [2–4]. Эта формула была получена в прямолинейном приближении и не учитывает многократное упругое рассеяние электронов. При расчете толщины большое значение имеют эффективные длины затухания (Effective Attenuation Length — EAL) [5]. Эти величины зависят от среды, в которой перемещаются фотоэлектроны. В работе [6] вводятся поправочные коэффициенты, учитывающие многократное упругое рассеяние электронов.

В работе [7] было проведено исследование пленок SiO_2 разной толщины на подложке из кремния методом РФЭС с контролем методом ПЭМ. Было показано, что формулу для расчета толщин слоев двухслойной мишени (слоя на подложке) необходимо скорректировать: нужно учитывать то, что пленка была неоднородной и содержала субоксиды кремния. Кроме того, использованное авторами значение эффективной длины затенения требовало уточнения. В работе [8] исследовалась пленка оксида алюминия на подложке из кремния. Был сделан вывод, что для более точного определения толщин слоев необходима калибровка по результатам ПЭМ.

Реальные пленки всегда являются многослойными. В работе [9] приведены системы нелинейных уравнений, из которых можно получить толщины слоев.

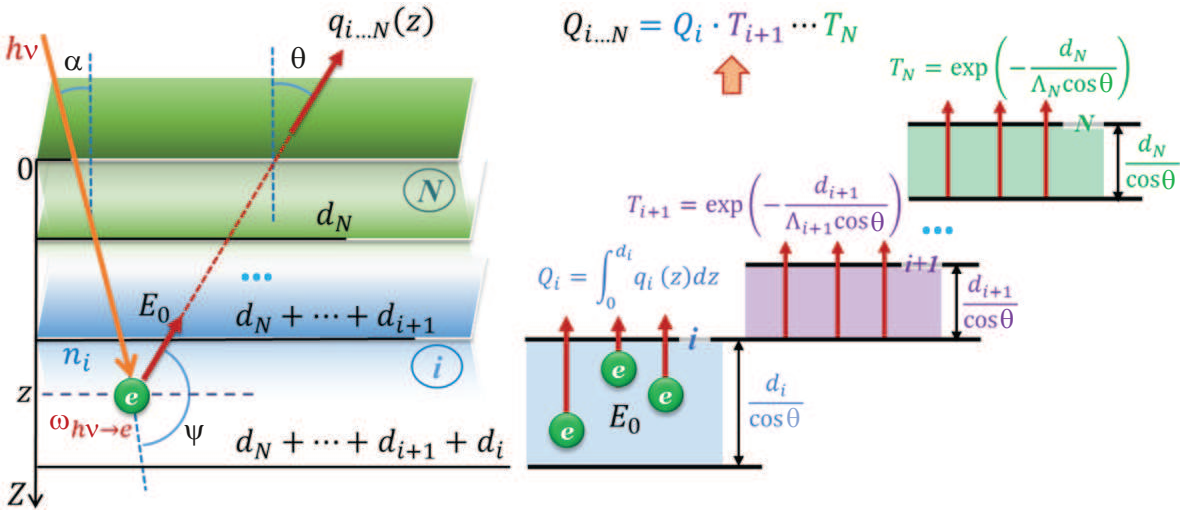

Рис. 1. Модель многослойной мишени.

Если слоев много, то такая схема становится нестабильной. В работе [10] исследовались неоднородные многокомпонентные поверхности методом РФЭС. Особое внимание уделялось точной идентификации фаз, которые образуют объемоподобную подповерхностную область и поверхностные слои (оксидный слой и слой органических загрязнений), а также влиянию морфологии поверхности на результаты измерений. Расчет толщин слоев проводился исходя из решения системы нелинейных уравнений. В работе [11] приведена простая формула для расчета толщин многослойной мишени, в которой используется эффективная длина затенения, предложенная в работе [6]. Если мишень имеет наноструктурированную поверхность, то можно определить средние характерные параметры горизонтальных неоднородностей [12], используя метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением.

1. Модель мишени

Спектр РФЭС, который будет измеряться, формируется на участке мишени площадью около 1 mm^2. Линейные размеры этого участка значительно превышают глубину зондирования, составляющую примерно 10 nm. В результате сигнал РФЭС усредняется по горизонтали. Это позволяет использовать модель мишени, которая состоит из нескольких однородных плоских слоев толщиной порядка нанометра, нанесенных на полубесконечную подложку. В этой модели горизонтальные неоднородности, такие, как островки, межслоевые неровности и включения, усредняются по слою, эффективная толщина которого может быть меньше толщины монослоя (около 0.5 nm).

Пусть мишень состоит из N плоскопараллельных слоев на полубесконечной подложке (рис. 1). Толщина j-го слоя равна d_j. Нумерацию будем вести снизу вверх. Цифра 0 будет соответствовать подложке. На поверхность мишени под углом θ_0 к нормали падает поток рентгеновских фотонов с энергией $h\nu$. Для того чтобы фотоэлектрон, рожденный на глубине z с кинетической энергией E_0, вылетел из мишени под углом θ к нормали к поверхности, ему необходимо пройти путь $z/\cos\theta$ в веществе, не потеряв при этом энергию.

Плотность потока фотоэлектронов, упавших на границу j-го слоя, прошедших сквозь слой и не потерявших энергию, будет определятся законом Бугера:

$$T_j = \exp\left(-\frac{d_j}{\Lambda_j \cos\theta}\right). \quad (1)$$

Здесь Λ — средний путь электронов в веществе, пройдя который, электрон не теряет энергию (эффективная длина затенения (Effective Attenuation Length — EAL)). Если ограничиться только прямолинейными траекториями (прямолинейное приближение: Straight Line Approximation — SLA), то средний путь электрона без неупругих потерь энергии будет равен средней длине свободного неупругого пробега (среднее расстояние, которое электрон проходит между двумя последовательными неупругими соударениями) λ. При движении электрон может испытывать многократное упругое рассеяние, приводящее к искривлению траектории движения и уменьшению длины затенения. Как правило, величину Λ записывают через среднюю длину свободного неупругого пробега λ:

$$\Lambda = R\lambda. \quad (2)$$

Множитель R — фактор многократного упругого рассеяния — в общем случае величина непостоянная и зависит от толщины слоя [5].

Найдем плотность потока фотоэлектронов, рожденных в i-м слое и вылетевших из него:

$$Q_i = \int_0^{d_i} n_i \omega_{h\nu\to ei}(\psi) \exp\left(-\frac{z}{\Lambda_i \cos(\theta)}\right) dz =$$

$$= Q_i^\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{d_i}{\Lambda_i \cos(\theta)}\right)\right). \quad (3)$$

Здесь $Q_i^\infty = n_i \omega_{h\nu\to ei}(\psi)\Lambda_i \cos(\theta)$ — плотность потока фотоэлектронов, рожденных в полубесконечном слое с параметрами i-го слоя; n_i — атомная концентрация в i-м слое; $\omega_{h\nu\to ei}(\psi)$ — дифференциальное сечение рождения фотоэлектрона в i-м слое; ψ — угол между направлениями падающего на атом фотона и вылетевшего из атома фотоэлектрона. Эффективная длина затенения Λ_i считается постоянной по i-му слою. Дифференциальное сечение рождения фотоэлектрона определяется выражением [13]:

$$\omega_{h\nu\to ei}(\psi) = \frac{\sigma_{nl}}{4\pi} x_p(\psi), \quad (4)$$

где $x_p(\psi) = 1 - (\beta/4)(3\cos^2\psi - 1)$ — ортонормированное сечение рождения, β — параметр асимметрии, значения которого лежат в интервале $-1 \le \beta \le 2$, σ_{nl} — сечение фотоионизации оболочки, характеризующейся квантовыми числами n и l. Значение $\beta > 0$ указывает на то, что максимум интенсивности потока фотоэлектронов приходится на $\psi = 90°$, а $\beta < 0$ свидетельствует об эмиссии в направлении, параллельном направлению распространения фотонов.

Для двухслойной мишени (слой 1 толщиной d на подложке 0) плотность потока фотоэлектронов будет определяться формулами

$$Q_1 = n_1 \omega_{h\nu\to e1}(\psi)\Lambda_1 \cos(\theta)\left(1 - \exp\left(-\frac{d}{\Lambda_1 \cos(\theta)}\right)\right), \quad (5)$$

$$Q_{01} = n_0 \omega_{h\nu\to e0}(\psi)\Lambda_0 \cos(\theta) \exp\left(-\frac{d}{\Lambda_1 \cos(\theta)}\right). \quad (6)$$

Плотность потока фотоэлектронов, рожденных i-м слоем и прошедших слои от $i+1$ до N,

$$Q_{i\ldots N} = Q_i^\infty (1 - T_i) T_{i+1} \cdot \ldots \cdot T_N. \quad (7)$$

Для всех слоев и подложки получим систему $N+1$ нелинейных уравнений:

$$\begin{aligned}
&Q_N = Q_N^\infty (1 - T_N),\\
&\ldots\\
&Q_{i\ldots N} = Q_i^\infty (1 - T_i) T_{i+1} \cdot \ldots \cdot T_N,\\
&\ldots\\
&Q_{1\ldots N} = Q_1^\infty (1 - T_1) T_2 \cdot \ldots \cdot T_N,\\
&Q_{0\ldots N} = Q_0^\infty \cdot T_1 \cdot \ldots \cdot T_N.
\end{aligned} \quad (8)$$

Из этой системы уравнений можно найти толщины слоев d_i. Для этого поделим $Q_{i\ldots N}$ — плотность потока фотоэлектронов, рожденных в i-м слое, на $Q_{0\ldots N}$ — плотность потока фотоэлектронов, рожденных в подложке. Это отношение будет равно отношению соответственных интенсивностей пиков:

$$\frac{I_i}{I_0} = \frac{Q_i^\infty}{Q_0^\infty} \frac{1 - T_i}{T_1 \cdot \ldots \cdot T_i}. \quad (9)$$

Введем $f_i = \frac{Q_{\infty,0}}{Q_{\infty,i}} \frac{I_i}{I_0}$. Тогда выражение (9) преобразуется в итерационную формулу

$$\frac{1}{T_i} = f_i T_1 \cdot \ldots \cdot T_{t-1} + 1 = \frac{f_i}{f_{i-1} + \ldots + f_1 + 1} + 1. \quad (10)$$

Далее, используя введенные обозначения и зависимости, получим простую формулу для определения толщины каждого слоя:

$$d_i = \Lambda_i \cos\theta \ln\left(\frac{I_i/(n_i \omega_{h\nu\to ei}\Lambda_i)}{\sum_{j=0}^{i-1} I_j/(n_j \omega_{h\nu\to ej}\Lambda_j)} + 1\right). \quad (11)$$

Если система состоит из подложки и одного поверхностного слоя, то формула (11) принимает известный вид [2,3,14]:

$$d_i = \Lambda_i \cos\theta \ln\left(\frac{I_1/(n_1 \omega_{h\nu\to e1}\Lambda_1)}{I_0/(n_0 \omega_{h\nu\to e0}\Lambda_0)} + 1\right). \quad (12)$$

Определим глубину зондирования (информационную глубину) d_{inf} — максимальную толщину слоя в мишени „слой-подложка“, которую можно найти по формуле (12), если отношение $I_1/I_0 = 100$. Это отношение берется из соображений, что парциальные интенсивности мы определяем с точностью до 1%. Примем, что произведения $n_1 \omega_{h\nu\to e1}\Lambda_1 \approx n_0 \omega_{h\nu\to e0}\Lambda_0$. Тогда из формулы (12) получим

$$d_{\text{inf}} = 4.62\lambda_1 \cos\theta. \quad (13)$$

Для определения минимально возможной толщины примем отношение $I_1/I_0 = 0.01$. Тогда из формулы (12) получим

$$d_{\min} = 0.01\lambda_1 \cos\theta. \quad (14)$$

Средняя длина свободного пробега фотоэлектрона составляет примерно 2 nm. В этих условиях минимальная толщина усредненного слоя, которую можно измерить с помощью данного метода, составляет около 0.02 nm или 0.04 монослоя. Если толщина слоя меньше одного монослоя, это указывает на его островковую структуру. Таким образом, метод определения послойного состава, представленный в настоящей работе, обладает субнанометровым разрешением.

Формула для вычисления относительной погрешности толщины слоя для системы, состоящей из поверхностного слоя и подложки (рассчитанной по формуле (12)):

$$\delta d_1 = K\sqrt{\left(\frac{K-1}{K}\right)^2 \delta\Lambda_1^2 + \left(\frac{\Lambda_0}{\Lambda_1}\right)^2 \delta\Lambda_0^2 + 2(\delta I^2 + \delta n^2 + \delta\omega_{h\nu\to e}^2) + \mathrm{tg}^2\,\theta\Delta\theta^2}, \tag{15}$$

где

$$K = (\Lambda_1/d_1)\cdot(1-\exp(-d_1/\Lambda_1))\cos\theta,$$

$$\delta I = \delta I_0 \approx \delta I_1, \qquad \delta n = \delta n_0 \approx \delta n_1,$$

$$\delta\omega_{h\nu\to e} = \delta\omega_{h\nu\to e0} \approx \delta\omega_{h\nu\to e1}.$$

Относительная погрешность эффективной длины затенения, вычисляемой по формуле (2), есть

$$\delta\Lambda = \sqrt{\delta R^2 + \delta\lambda^2}. \tag{16}$$

Если не учитывать многократное упругое рассеяние ($R = 1$), то основной вклад в погрешность эффективной длины затенения $\delta\Lambda$ будет вносить δR, которая может достигать 30 %. Влияние фактора многократного упругого рассеяния рассмотрено ниже (разд. 2, 3).

Графики зависимостей относительной погрешности толщины слоя от рассчитанной толщины слоя при разных относительных погрешностях эффективной длины затухания представлены на рис. 2, где сплошной линией показаны зависимости для системы SiO_2/Si, вычисленные по спектральной фотоэлектронной линии Si $2p$, штриховой линией — для Nb_2O_5/Nb по линии Nb $3d$. Относительные погрешности δI, δn, $\delta\omega_{h\nu_e}$ приняты равными 1 %.

2. Имитационное моделирование

Для моделирования взаимодействия частиц с веществом разработано большое количество алгоритмов, например, для высокоэнергетических электронов и позитронов: GEANT4 [15], Penelope [16], EGS5 [17], MCNP [18] (сравнение этих алгоритмов дано в [19]).

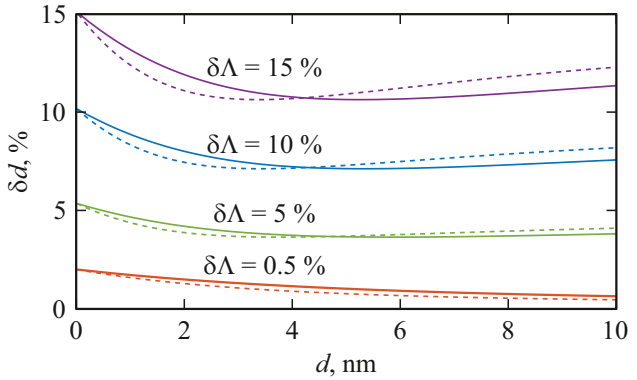

Рис. 2. Зависимости относительной погрешности толщины слоя от рассчитанной по формуле (12) толщины слоя. Сплошные линии — SiO_2/Si, вычисленные по спектральной фотоэлектронной линии Si $2p$, штриховые линии — для Nb_2O_5/Nb по линии Nb $3d$.

Все алгоритмы Монте–Карло используют две различные стадии расчетов: генерация траекторий, статистическая обработка. Результаты моделирования носят статистический характер, их погрешность обратно пропорциональна корню квадратному из количества траекторий. Таким образом, чем больше рассчитано траекторий, тем точнее расчеты по методу Монте–Карло и соответственно больше время расчета. Кроме того, точность и время расчета существенно зависят от метода статистической обработки (прямой метод, локальная оценка) и используемых сеток по телесному углу, потерям энергии и т. д.

Для расчета траектории частиц необходимо задать рассеивающие свойства вещества: λ_{tot} — средняя длина полного свободного пробега; ω — однократное альбедо; $x_{\mathrm{el}}(\mu)$ — упругая индикатриса рассеяния ($\mu = \cos\gamma$ — косинус угла рассеяния) и последовательность случайных чисел α, равномерно распределенных в интервале от 0 до 1. Рассеивающие свойства вещества зависят от энергии электрона, концентрации и типа атомов среды. Если среда многослойная, то при описании рассеяния используются параметры, характерные для слоя, в котором идет рассеяние.

Траектория движения электрона представляет собой ломаную линию (рис. 3). Расстояние между двумя последовательными соударениями разыгрывается по формуле

$$l = -\lambda_{\mathrm{tot}}\ln\alpha.$$

В узловых точках траектории происходит розыгрыш типа рассеяния. Если выпало упругое рассеяние, то разыгрываются азимутальный угол

$$\varphi = 2\pi\alpha$$

и косинус полярного угла рассеяния μ. Направление линии задает направляющий вектор $\mathbf{\Omega}$, расчет которого зависит от предыдущего направления и разыгранных полярного и азимутального углов рассеяния. Траектория заканчивается, если она вышла за пределы мишени или частица остановилась. Кроме того, траекторию обрывают, если ее длина превысила максимальный пробег $u_{\max}$. Величину максимального пробега подбирают таким образом, чтобы уменьшить время счета и чтобы погрешность, вносимая этим ограничением, была меньше, чем статистическая погрешность.

Розыгрыш косинуса полярного угла рассеяния $\mu = \cos\theta$ проводится на основе упругой индикатрисы

рассеяния по методу обратных функций:

$$\mu = p_{\text{el}}^{-1}(\alpha), \;\; p_{\text{el}}(\mu) = \frac{1}{2}\int\limits_{-1}^{\mu} x_{\text{el}}(\xi)d\xi,$$

$p_{\text{el}}^{-1}(\alpha)$ — функция, обратная $p_{\text{el}}(\mu)$.

При моделировании фотоэлектронной эмиссии необходимо разыграть координату z точки рождения фотоэлектрона. Так как глубина проникновения рентгеновского фотона порядка нескольких микрометров, а глубина, с которой фотоэлектроны могут достичь границы мишени, порядка нескольких нанометров, можно с большой точностью считать, что фотоэлектроны рождаются по глубине равномерно. Вектор $\mathbf{\Omega}_0$ начального направления движения фотоэлектрона разыгрывается по ортонормированному сечению рождения x_p:

$$\mu_0 = \cos\theta_0 = p_p^{-1}(\alpha), \;\; p_p(\mu) = \int\limits_{-1}^{\mu} x_p(\xi)d\xi.$$

Запишем алгоритм моделирования траектории:

1. Розыгрыш длины пробега $l = -\lambda_{\text{tot}} \ln \alpha_1$.

2. Розыгрыш типа рассеяния:

(a) $0 \le \alpha_2 < \omega \to$ упругое рассеяние;

(b) $\omega < \alpha_2 \le 1 \to$ неупругое рассеяние.

3. Если произошло событие 2(a), то розыгрыш углов в локальной системе координат:

(a) розыгрыш азимутального угла рассеяния $\varphi = 2\pi\alpha_3$;

(b) розыгрыш косинуса полярного угла рассеяния $\mu = \cos\theta = p_{\text{el}}^{-1}(\alpha_4)$, рассчитывается исходя из упругой индикатрисы методом обратных функций.

4. Если произошло событие 2(b), то направление движения сохраняется, а число кратности неупругого рассеяния увеличивается на единицу: $n = n + 1$.

5. Расчет направляющих косинусов в глобальной системе координат $\mathbf{\Omega}_{i+1} = R(\theta, \varphi)\mathbf{\Omega}_i$, $R(\theta, \varphi)$ — оператор перехода из локальной системы координат в глобальные.

6. Расчет радиуса-вектора новой точки рассеяния $\mathbf{r}_{i+1} = \mathbf{r}_i + l\mathbf{\Omega}_{i+1}$.

7. Расчет пробега (длины траектории) $u_{i+1} = u_i + l$.

8. Проверка условия обрыва траектории:

(a) $u_{i+1} > u_{\max}$? Если „да“, то обрыв траектории;

(b) r_{i+1} вне границ мишени? Если „да“, то обрыв траектории;

(c) $n > n_{\max}$? Если „да“, то обрыв траектории.

9. Возврат к п. 1.

В рассмотренном алгоритме рассчитываются траектории последовательно, одна за другой. Если моделировать не по одной траектории, а пачками (матрицами) траекторий сразу по N_p частиц, то суммарное время расчета существенно уменьшится. Это связано с тем, что матричные вычисления намного эффективнее скалярных.

Имеются два различных сценария моделирования траекторий пачками:

A. Задаются N_p начальных точек траектории. Для каждой траектории в пачке рассчитывается длина траектории и точки рассеяния. Если k-я траектория обрывается, то эта траектория изымается из пачки, а для остальных траекторий продолжается расчет. В таком случае количество частиц в пачке постоянно уменьшается. Моделирование завершается, когда количество частиц в пачке становится равным нулю. После этого проводится статистическая обработка результатов моделирования траекторий в данной пачке и запускается новая пачка траекторий.

B. Задаются N_p начальных точек траектории. Для каждой траектории в пачке рассчитывается длина траектории и точки рассеяния. Если k-я траектория обрывается, то вместо нее в пачке задается новая траектория с исходными начальными параметрами. Параметры завершенной траектории сохраняются. В таком случае количество частиц в пачке не изменяется. Расчет может продолжаться непрерывно.

Численные эксперименты показали, что расчет по матричному алгоритму по сравнению с обычным алгоритмом занимает в 4 раза меньше времени.

В процессе моделирования траекторий сохраняется разнообразная информация о каждой траектории. Наиболее важными являются значения конечных направляющих векторов и координаты вышедших из мишени частиц. Статистическая обработка результатов моделирования производится только после того, как наберется достаточный массив данных. Для получения приемлемых результатов необходимо промоделировать как минимум 10^6 траекторий. В результате статистической обработки получают, в первую очередь, различные интегральные и дифференциальные коэффициенты, характеризующие вышедшие из мишени потоки частиц.

Расчет плотности потока электронов, рассеянных мишенью, можно строить по методам прямого моделирования, в котором сначала рассчитываются траектории, а затем проводится статистическая обработка, и локальной оценкой метода Монте–Карло, при которой расчет траекторий и статистическая обработка проводятся одновременно.

При прямом моделировании вне мишени задается сетка по телесным углам Ω_S (рис. 3). Расчет плотности потока фотоэлектронов, вылетевших из мишени, строится на анализе конечных направляющих векторов и координат по каждой траектории. Сначала по координатам определяются траектории, вышедшие за пределы мишени. Остальные траектории в расчете не участвуют. Далее для каждой из оставшихся траекторий проводится статистическая обработка по направляющим векторам, попавшим в элемент телесного угла. Для каждого элемента телесного угла подсчитывается количество таких попаданий N_{Ω_s}. Тогда при прямом моделировании

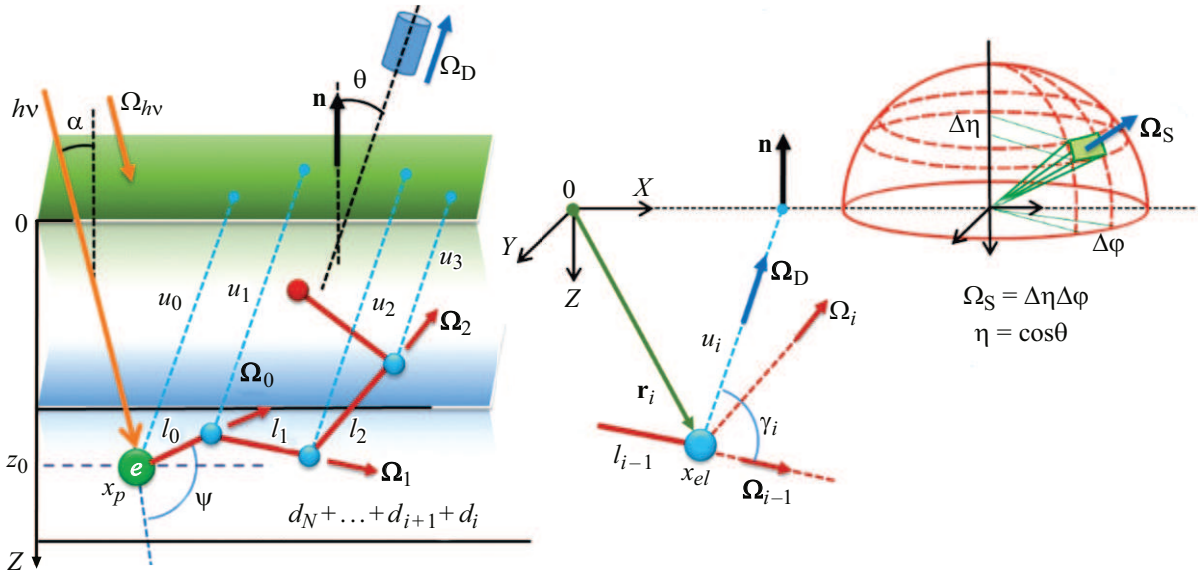

Рис. 3. Схема имитационного моделирования рассеяния электронов в многослойной мишени.

определяется плотность потока фотоэлектронов

$$Q_{\text{direct}} = \frac{N_{\Omega_s}}{N_0 \Delta\eta\Delta\varphi},$$

где N_0 — общее количество траекторий, $\Delta\eta$ — шаг по косинусу полярного угла, $\Delta\varphi$ — шаг по азимутальному углу.

Для локальной оценки необходимо заранее задать векторы направлений на детекторы $\mathbf{\Omega}_D$ (рис. 3). Статистическая обработка строится на определении плотности вероятности попадания фотоэлектрона в детектор из каждой точки рождения и рассеяния по всем траекториям. В этом случае можно явно выделить вклад нерассеянных и многократно рассеянных фотоэлектронов:

$$Q_{\text{local}} = \sum_k \underbrace{x_p(\mathbf{\Omega}_{h\nu}\mathbf{\Omega}_D)\exp(-(r^k_{0\ z})/(\mathbf{n}\mathbf{\Omega}_D\lambda_{\text{tot}}))}_{\text{unscattered}}$$

$$+\sum_k \underbrace{x_p(\mathbf{\Omega}_{h\nu}\mathbf{\Omega}^k_0)\sum_j x_{\text{el}}(\mathbf{\Omega}^k_{j-1}\mathbf{\Omega}_D)\exp(-(r^k_{j\ z})/(\mathbf{n}\mathbf{\Omega}_D\lambda_{\text{tot}}))}_{\text{multiscattered}}.$$

На рис. 4 представлены угловые распределения электронов с различными энергиями (200, 500, 1000 eV), отраженных от золотой мишени. Гистограммы показывают результаты имитационного моделирования по прямому методу Монте–Карло, сплошные линии — расчеты по локальной оценке метода Монте–Карло, кружки — экспериментальные данные из работы [20]. При прямом моделировании было рассчитано 10^7 траекторий, при локальной оценке — 10^5 траекторий. Видно, что результаты моделирования обоими имитационными методами находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Был проведен численный эксперимент по расчету фотоэлектронной эмиссии от двухслойной мишени: верхний слой — оксид кремния SiO_2, подложка — чистый

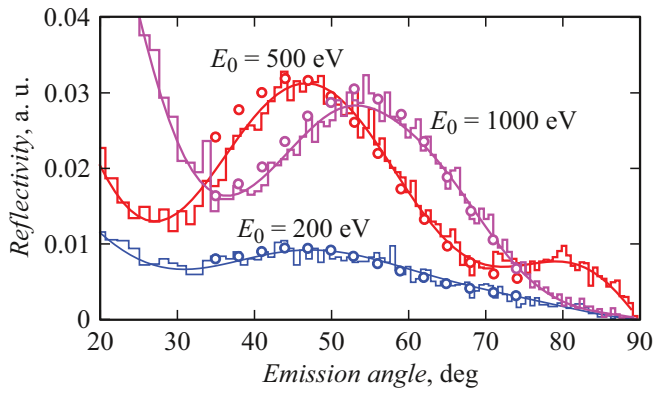

Рис. 4. Результаты имитационного моделирования отражения электронов от золотой мишени по методу Монте–Карло.

кремний Si. При моделировании использована локальная оценка метода Монте–Карло, $2 \cdot 10^7$ траекторий. Толщина верхнего слоя d_{true} изменялась в диапазоне от 0 до 10 nm. Рентгеновские фотоны падали на поверхность мишени под магическим углом $\psi = 55°$ к направлению на энергоанализатор, направление от поверхности на энергоанализатор — нормальное ($\theta = 0°$). При моделировании выделялась плотность потока Q_{01} фотоэлектронов, рожденных в подложке и прошедших верхний слой, и плотность потока Q_1 фотоэлектронов, рожденных в верхнем слое и вышедших из мишени.

На рис. 5 показаны зависимости $Q_{01}(d)$ (ромбы) и $Q_1(d)$ (кружки), рассчитанные с помощью локальной оценки метода Монте–Карло. Сплошной линией приведен расчет по формуле (5), штриховой линией — по формуле (6). Величины Λ_0 и Λ_1 были определены из наилучшего совпадения экспериментальных точек и расчета по формулам (5) и (6).

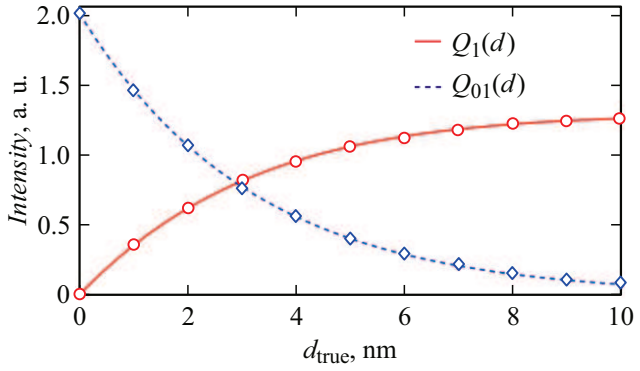

Рис. 5. Плотность потока фотоэлектронов от двухслойной мишени $SiO_2(d)/Si$ в зависимости от толщины d_{true} верхнего слоя.

3. Эффективная длина затенения

Значения эффективной длины затенения Λ могут быть различными при использовании в различных аналитических процедурах [5]. В работе А. Яблонского [6] показано, что для определения эффективной длины затухания в тонком слое и в полубесконечной среде необходимо вводить различные значения фактора многократного упругого рассеяния R. Для тонкого слоя используется множитель

$$R_1 = 1 - 0.738\omega_{\text{tr}}, \tag{17}$$

где $\omega_{tr} = \lambda/(\lambda + \lambda_{\text{tr}})$, λ_{tr} — средняя длина транспортного пробега фотоэлектрона. Для полубесконечной среды множитель R, согласно [6], равен

$$R_0 = 1 - 0.147\omega_{\text{tr}} - 0.164\omega_{\text{tr}}^2. \tag{18}$$

Формулы (17) и (18) действительны для углов эмиссии $0^\circ < \theta < 50^\circ$.

В настоящей работе мы предлагаем определять эффективную длину затенения исходя из моделирования методом Монте–Карло. Для этого проводится моделирование фотоэлектронной эмиссии от двухслойной мишени с различными толщинами верхнего слоя, определяется плотность потока электронов Q_{01}^{MC}, родившихся в подложке и вылетевших из мишени, и плотность потока электронов Q_1^{MC}, родившихся в верхнем слое и вылетевших из мишени. Исходя из формул (5) и (6), получим выражение для фактора многократного упругого рассеяния R в верхнем слое:

$$R_1 = \frac{d}{\lambda \ln\left(\frac{Q_1^{\text{MC}}(d)/Q_1^{\text{MC}}(\infty)}{Q_{01}^{\text{MC}}(d)/Q_{01}^{\text{MC}}(0)} + 1\right)\cos\theta}. \tag{19}$$

Усреднение этого значения происходит по всем толщинам верхнего слоя, по которым проведен расчет.

На рис. 6 показаны зависимости множителя R_1 от толщины верхнего слоя d_{true}. Кружками показаны результаты монте-карловского моделирования, сплошной линией — усредненное значение R_1 по результатам моделирования, штрихпунктирной линией — расчет по формуле (17). На рис. 6, *a* изображены зависимости для двухслойной мишени SiO_2(d)/Si, на рис. 6, *b* — для двухслойной мишени Nb_2O_5(d)/Nb.

4. Послойный анализ многослойных мишеней

Послойный химический фазовый анализ ультратонких пленок на подложке проводился *in situ* методом неразрушающего количественного послойного химического фазового анализа многослойных многокомпонентных ультратонких пленок с субнанометровой точностью до глубин порядка 10 nm, основанный на РФЭС [21]. Толщины слоев рассчитывались по формуле (11). Эффективные длины затенения определялись по методу, описанному в разд. 3 настоящей статьи.

В настоящей работе рентгеновские фотоэлектронные спектры были сняты 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 немонохроматического 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. Для нейтрализации эффекта зарядки и определения положений спектральных линий в работе используется калибровка по линии O $1s$.

Исследуемые пластины были подвергнуты атмосферному окислению. Поэтому выбрана следующая модель мишени: верхний слой — высший оксид, промежуточный слой — субоксиды, нижний слой — полубесконечная подложка.

4.1. Кремниевая пластина, окисленная на воздухе

Была исследована кремниевая пластина, которую обычно используют как подложку при создании ультратонких пленок методом магнетронного напыления. На рис. 7 представлен рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Si $2p$. Сплошной линией показаны расчетные спектры, кружками — эксперимент, штриховой линией — фон, вычисленный по методу [11,21], заливкой показаны парциальные пики. Были обнаружены фазы: чистый кремний, SiO_2, Si_2O_3, SiO.

Был проведен компьютерный эксперимент (локальная оценка метода Монте–Карло, $2 \cdot 10^7$ траекторий) по рас-

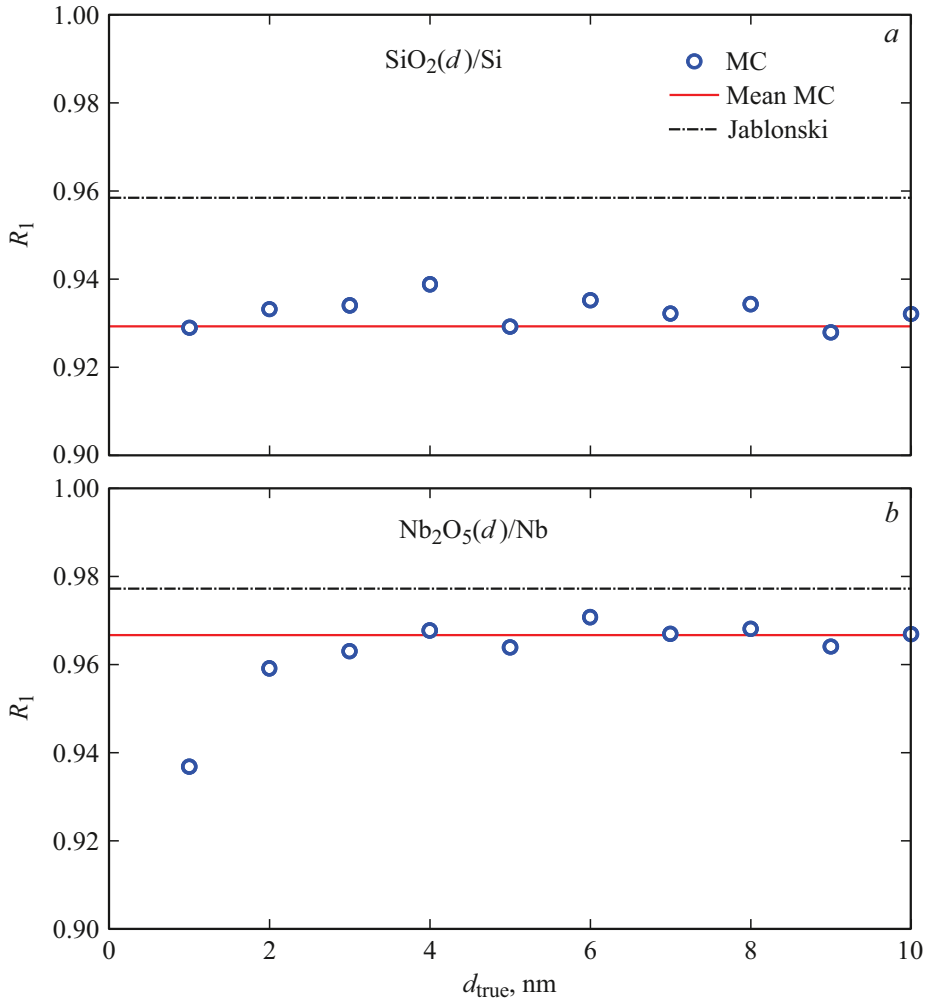

Рис. 6. Зависимость фактора многократного упругого рассеяния R_1 от толщины верхнего слоя.

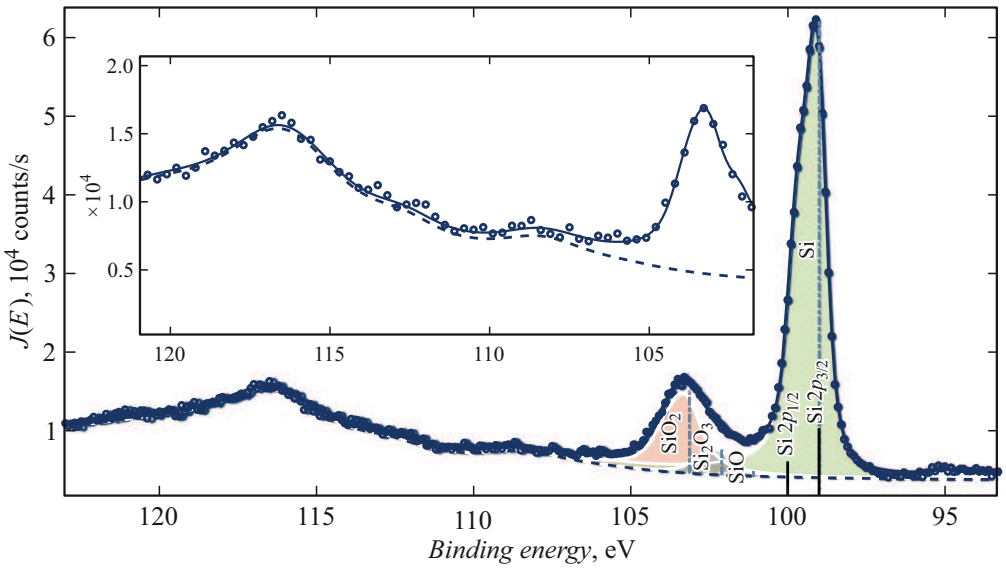

Рис. 7. Рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Si $2p$ окисленной кремниевой пластины.

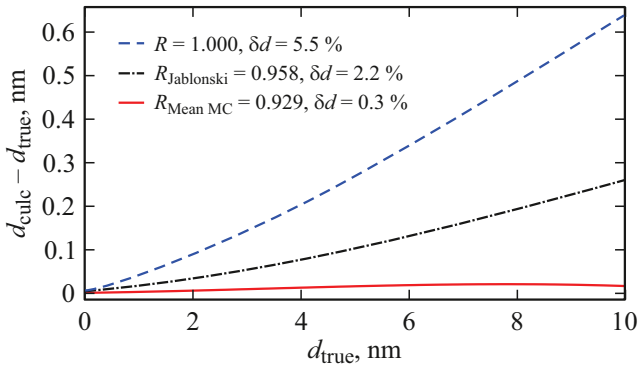

Рис. 8. Зависимость отклонения расчетного значения толщины пленки от истинного значения толщины.

чету фотоэлектронной эмиссии от двухслойной мишени: верхний слой толщиной d_{true} — оксид кремния SiO_2, подложка — чистый кремний Si. Рассчитаны значения плотности потока электронов Q_{01}^{MC}, родившихся в подложке и вылетевших из мишени, и плотности потока электронов Q_1^{MC}, родившихся в верхнем слое и вылетевших из мишени. По формуле (19) найден множитель $R_{\text{Mean MC}}$ и по формуле (2) рассчитаны эффективные длины затенения Λ_1 для верхнего слоя и Λ_0 для подложки. Далее по формуле (12) определены толщины слоев d_{calc}. На рис. 8 представлены зависимости отклонения $d_{\text{calc}} - d_{\text{true}}$ от d_{true}. Сплошной линией показана зависимость отклонения толщины слоя, рассчитанной по $R_{\text{Mean MC}}$, от истинной толщины слоя; штрихпунктирной линией — расчет с использованием множителя $R_{\text{Jablonski}}$ (17); штриховой линией — расчет при $R = 1$. Результаты показывают, что наименьшую относительную погрешность толщины слоя дает предлагаемый нами метод.

Таблица 1. Послойный химический фазовый состав окисленной кремниевой поверхности

Слой	d, nm	Химическая формула
2	0.82 ± 0.16	SiO_2
1	0.60 ± 0.12	$0.85Si_2O_3 + 0.15SiO$
Подложка	∞	Si

Знание эффективных длин затенения позволяет определить толщины слоев ультратонких оксидных слоев на кремниевой поверхности. При анализе был выделен верхний слой из высшего оксида SiO_2. Все субоксиды были собраны в среднем слое. Толщины слоев приведены в табл. 1. Погрешности толщин слоев рассчитывались по формулам (15) и (16); относительные погрешности δI, δn, $\delta\omega_{h\nu\to e}$ приняты равными 1 %; $\delta R = 0.5$ %; $\delta\lambda = 1.5$ %.

4.2. Ниобиевая пластина, окисленная на воздухе

Была исследована пластина толщиной 3 mm из металлического ниобия содержанием 99.9 %. На рис. 9 представлен рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Nb $3d$. Сплошной линией показаны расчетные спектры, кружками — эксперимент, штриховой линией — фон, вычисленный по методу [11,21], заливкой показаны парциальные пики. Были обнаружены следующие фазы: чистый ниобий, Nb_2O_5, NbO_2, NbO, Nb_2O.

Был проведен компьютерный эксперимент, аналогичный эксперименту, описанному в предыдущем подразделе: верхний слой толщиной d_{true} — оксид ниобия Nb_2O_5,

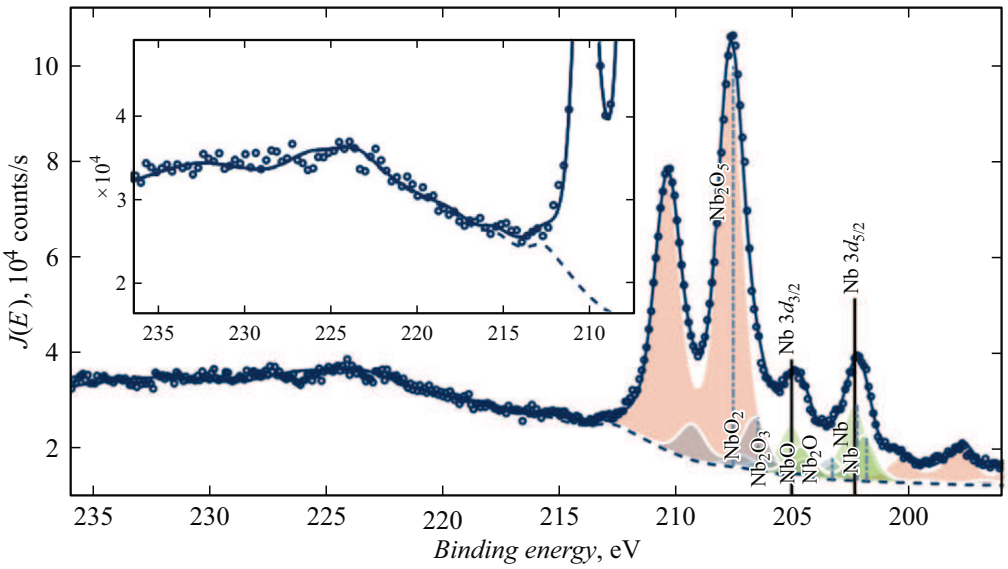

Рис. 9. Рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Nb $3d$ окисленной ниобиевой пластины.

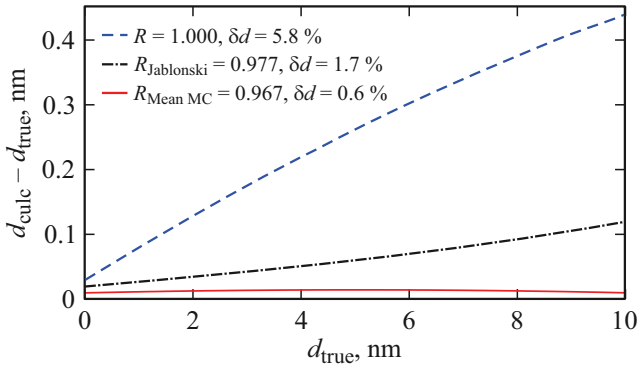

Рис. 10. Зависимость отклонения расчетного значения толщины пленки от истинного значения толщины.

Таблица 2. Послойный химический фазовый состав окисленной ниобиевой поверхности

Слой	d, nm	Химическая формула
2	4.8 ± 0.4	Nb_2O_5
1	1.75 ± 0.25	$0.58NbO_2 + 0.20NbO + 0.22Nb_2O$
Подложка	∞	Nb

подложка — чистый ниобий Nb. По формуле (19) найден множитель $R_{\text{Mean MC}}$ и по формуле (2) рассчитаны эффективные длины затенения Λ_1 для верхнего слоя и Λ_0 для подложки. Далее по формуле (12) определены толщины слоев d_{calc}. На рис. 10 представлены зависимости отклонения $d_{\text{calc}} - d_{\text{true}}$ от d_{true}. Сплошной линией показана зависимость отклонения толщины слоя, рассчитанной по $R_{\text{Mean MC}}$, от истинной толщины слоя; штрихпунктирной линией — расчет с использованием множителя $R_{\text{Jablonski}}$ (17); штриховой линией — расчет при $R = 1$. Результаты показывают, что наименьшую относительную погрешность толщины слоя дает предлагаемый нами метод.

По найденным эффективным длинам затенения были рассчитаны толщины верхнего ультратонкого слоя высшего оксида ниобия и среднего слоя субоксидов. Толщины слоев приведены в табл. 2. Погрешности толщин слоев рассчитывались по формулам (15) и (16); относительные погрешности δI, δn, $\delta\omega_{h\nu\to e}$ приняты равными 1 %; $\delta R = 0.5$ %; $\delta\lambda = 15$

Заключение

В работе введена модель мишени из нескольких однородных плоских слоев толщиной порядка нанометра, нанесенных на полубесконечную подложку. В этой модели горизонтальные неоднородности, такие как островки, межслоевые неровности и включения, усредняются по слою, эффективная толщина которого может быть меньше толщины монослоя (около 0.5 nm). На основе этой модели с использованием эффективной длины затенения получена простая формула для определения толщин слоев в многослойной многокомпонентной мишени. Предложен алгоритм имитационного моделирования фотоэлектронной эмиссии от многослойных неоднородных многокомпонентных мишеней на основе локальной оценки метода Монте–Карло. Проведены компьютерные эксперименты по определению плотности потока фотоэлектронов от двухслойных мишеней. Предложена методика определения эффективной длины затенения в поверхностном слое и подложке на основе локальной оценки метода Монте–Карло. Показано, что расчет толщины верхнего слоя с использованием эффективной длины затенения, рассчитанной по предложенной методике, приводит к значительному уменьшению погрешности расчета.

Исследованы две мишени: окисленная пластина кремния и окисленная пластина ниобия. Для этих мишеней проведен послойный химический фазовый анализ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] M.P. Seah, S.J. Spencer, F. Bensebaa, I. Vickridge, H. Danzebrink, M. Krumrey, T. Gross, W. Oesterle, E. Wendler, B. Rheinländer, Y. Azuma, I. Kojima, N. Suzuki, M. Suzuki, S. Tanuma, D.W. Moon, H.J. Lee, Hyun Mo Cho, H.Y. Chen, A.T.S. Wee, T. Osipowicz, J.S. Pan, W.A. Jordaan, R. Hauert, U. Klotz, C. van der Marel, M. Verheijen, Y. Tamminga, C. Jeynes, P. Bailey, S. Biswas, U. Falke, N.V. Nguyen, D. Chandler-Horowitz, J.R. Ehrstein, D. Muller, J.A. Dura. Surf. Interface Analysis, **36** (9), 1269 (2004). DOI: 10.1002/sia.1909

[2] J.M. Hill, D.G. Royce, C.S. Fadley, L.F. Wagner, F.J. Grunthaner. Chem. Phys. Lett., **44** (2), 225 (1976). DOI: 10.1016/0009-2614(76)80496-4

[3] M. Grundner, J. Halbritter. J. Appl. Phys., **51** (1), 397 (1980). DOI: 10.1063/1.327386

[4] B.R. Strohmeier. Surf. Interface Analysis, **15** (1), 51 (1990). DOI: 10.1002/sia.740150109

[5] A. Jablonski, C.J. Powell. J. Phys. Chem. Reference Data, **49** (3), 033102 (2020). DOI: 10.1063/5.0008576

[6] A. Jablonski. Surf. Sci., **688**, 14 (2019). DOI: 10.1016/j.susc.2019.05.004

[7] K.J. Kim, Y.-S. Kim, J.S. Jang, J.W. Kim, K.W. Kim. Metrologia, **45** (5), 507 (2008). DOI: 10.1088/0026-1394/45/5/003

[8] K.J. Kim, J.S. Jang, J.-H. Lee, Y.-J. Jee, C.-S. Jun. Anal. Chem., **81** (20), 8519 (2009). DOI: 10.1021/ac901463m

[9] C.-O.A. Olsson, D. Landolt. Corrosion Sci., **46** (1), 213 (2004). DOI: 10.1016/S0010-938X(03)00139-2

[10] M. Medić Ilić, N. Bundaleski, N. Ivanović, O.M.N.D. Teodoro, Z. Rakočević, D. Minić, N. Romčević, I. Radisavljević. Vacuum, **176**, 109340 (2020). DOI: 10.1016/j.vacuum.2020.109340

[11] 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
[12] D.S. Lukyantsev, A.V. Lubenchenko, D.A. Ivanov, V.P. Budaev, I.N. Pavlov, O.N. Pavlov, O.I. Lubenchenko. Yadernaya fizika i inzhiniring, **15** (4), 400 (2024). DOI: 10.56304/S2079562923030259 [Phys. Atomic Nuclei, **86** (10), 2344 (2023). DOI: 10.1134/S1063778823100290]
[13] I.M. Band, Yu.I. Kharitonov, M.B. Trzhaskovskaya. Atomic Data and Nuclear Data Tables, **23** (5), 443 (1979). DOI: 10.1016/0092-640X(79)90027-5
[14] T.A. Carlson. Surf. Interface Analysis, **4** (4), 125 (1982). DOI: 10.1002/sia.740040402
[15] S. Agostinelli, J. Allison, K. Amako, J. Apostolakis, H. Araujo, P. Arce, M. Asai, D. Axen, S. Banerjee, G. Barrand, F. Behner, L. Bellagamba, J. Boudreau, L. Broglia, A. Brunengo, H. Burkhardt, S. Chauvie, J. Chuma, R. Chytracek, G. Cooperman, G. Cosmo, P. Degtyarenko, A. Dell'Acqua, G. Depaola, D. Dietrich, R. Enami, A. Feliciello, C. Ferguson, H. Fesefeldt, G. Folger, F. Foppiano, A. Forti, S. Garelli, S. Giani, R. Giannitrapani, D. Gibin, J.J. Gómez Cadenas, I. González, G. Gracia Abril, G. Greeniaus, W. Greiner, V. Grichine, A. Grossheim, S. Guatelli, P. Gumplinger, R. Hamatsu, K. Hashimoto, H. Hasui, A. Heikkinen, A. Howard, V. Ivanchenko, A. Johnson, F.W. Jones, J. Kallenbach, N. Kanaya, M. Kawabata, Y. Kawabata, M. Kawaguti, S. Kelner, P. Kent, A. Kimura, T. Kodama, R. Kokoulin, M. Kossov, H. Kurashige, E. Lamanna, T. Lampén, V. Lara, V. Lefebure, F. Lei, M. Liendl, W. Lockman, F. Longo, S. Magni, M. Maire, E. Medernach, K. Minamimoto, P. Mora de Freitas, Y. Morita, K. Murakami, M. Nagamatu, R. Nartallo, P. Nieminen, T. Nishimura, K. Ohtsubo, M. Okamura, S. O'Neale, Y. Oohata, K. Paech, J. Perl, A. Pfeiffer, M.G. Pia, F. Ranjard, A. Rybin, S. Sadilov, E. Di Salvo, G. Santin, T. Sasaki, N. Savvas, Y. Sawada, S. Scherer, S. Sei, V. Sirotenko, D. Smith, N. Starkov, H. Stoecker, J. Sulkimo, M. Takahata, S. Tanaka, E. Tcherniaev, E. Safai Tehrani, M. Tropeano, P. Truscott, H. Uno, L. Urban, P. Urban, M. Verderi, A. Walkden, W. Wander, H. Weber, J.P. Wellisch, T. Wenaus, D.C. Williams, D. Wright, T. Yamada, H. Yoshida, D. Zschiesche. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, **506**, 250 (2003). DOI: 10.1016/S0168-9002(03)01368-8
[16] F. Salvat, J.M. Fernández-Varea, J. Sempau. *Workshop Proceedings* (Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain, 2006), p. 7.
[17] H. Hirayama, Y. Namito, W.R. Nelson, A.F. Bielajew, S.J. Wiederman. *The EGS5 code system: SLAC-Report-730* (Stanford University, Stanford, 2005)
[18] F. Brown, B. Kiedrowski, J. Bull. *MCNP5-1.60 release notes: Report No. LA-UR-10e06235*. Los Alamos (Los Alamos National Laboratory, 2010)
[19] J.P. Archambault, E. Mainegra-Hing. Phys. Medicine and Biology, **60** (13), 4951 (2015). DOI: 10.1088/0031-9155/60/13/495
[20] A. Jablonski, J. Zemek. Surf. Sci., **600** (19), 4464 (2006). DOI: 10.1016/j.susc.2006.07.011
[21] А.В. Лубенченко, О.И. Лубенченко, Д.А. Иванов, Д.С. Лукьянцев, А.Б. Паволоцкий, О.Н. Павлов, И.В. Иванова. ЖТФ, **94** (8), 1229 (2024). DOI: 10.61011/JTF.2024.08.58550.112-24
[A.V. Lubenchenko, O.I. Lubenchenko, D.A. Ivanov, D.S. Lukyantsev, A.B. Pavolotsky, O.N. Pavlov, I.V. Ivanova. Tech. Phys., **69** (8), 1137 (2024). DOI: 10.61011/TP.2024.08.59000.112-24]