

На правах рукописи

Лукьянцев Денис Сергеевич

**Метод контролируемого формирования
наноструктурированных металл-оксидных пленок**

1.3.5. Физическая электроника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
Лубенченко А.В.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫЕ ТОНКИЕ ПЛЕНКИ: ПРИМЕНЕНИЕ, СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ	12
1.1. Металл-оксидные тонкие пленки как перспективный элемент современных устройств	12
1.2. Многообразие кислородно-ниобиевых систем и их особенности.....	17
1.3. Изготовление и модифицирование металл-оксидных тонких пленок	21
1.4. Исследование металл-оксидных тонких пленок различными методами.	28
1.5. Применение метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для химического анализа ультратонких металлических пленок.....	32
1.6. Основные выводы и постановка задачи	40
2. РАЗВИТИЕ МЕТОДА ПОСЛОЙНОГО ХИМИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ТОНКИХ ПЛЕНОК В МОДЕЛИ ПЛОСКОПАРАЛЛЕЛЬНЫХ СЛОЕВ	42
2.1. Вычитание фона неупругорассеянных фотоэлектронов	42
2.2. Деконволюция рентгеновской фотоэлектронной спектральной линии...	47
2.3. Восстановление послойного профиля мишени	53
2.4. Основные выводы.....	60
3. РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОСЛОЙНОГО ХИМИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК С ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ.	62
3.1. Подходы моделирования энергетических фотоэлектронных спектров на основе решения уравнения переноса.....	62
3.2. Влияние эффектов шероховатости поверхности образца на интенсивность фотоэлектронной эмиссии.....	68
3.3. Расчет энергетических фотоэлектронных спектров от многослойных мишеней, содержащих на поверхности периодически-повторяющиеся наноструктуры	75

3.4. Расчет энергетических фотоэлектронных спектров от многослойных мишеней с наноразмерной стохастической поверхностью.....	87
3.5. Послойный химический фазовый анализ шероховатой мишени по рентгеновским фотоэлектронным спектрам.....	97
3.6. Основные выводы.....	103
4. МОДИФИКАЦИЯ ТОНКИХ НЕОДНОРОДНЫХ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК ПРИ КОНТРОЛЕ ИХ ХИМИЧЕСКОГО ПОСЛОЙНОГО СОСТАВА..	105
4.1. Аппаратура и методика исследования пленок	105
4.2. Ионное воздействие на поверхность мишени	111
4.3. Формирование неоднородных оксидных и субоксидных слоев.....	113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	126
ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	128
БЛАГОДАРНОСТИ	131
ЛИТЕРАТУРА	132

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Многослойные окисленные металлические тонкие и ультратонкие пленки находят широкое применение в современных устройствах благодаря высокому разнообразию их физико-химических свойств, варьирующихся в широких пределах. Пленки на основе оксидов металлов имеют развитую фазовую диаграмму, многообразие кристаллических структур и дефектов, а также возможность точного управления их физическими и химическими свойствами через изменение состава и структуры. Основными областями применения металл-оксидных пленок являются энергетика, сенсорные технологии, биомедицина и электроника.

Металл-оксидные пленки играют важную роль в улучшении эффективности преобразования энергии в солнечных элементах и применяются в литий-ионных аккумуляторах и суперконденсаторах в качестве электродных материалов, в электрохромных устройствах для интеллектуальных энергоэффективных окон, для создания высокочувствительных датчиков газа, в технологиях очистки воды, для изготовления биосовместимых покрытий.

В электронике тонкие пленки широко используются в транзисторах и диодах. Особое внимание привлекают исследования по применению тонких металл-оксидных пленок в мемристорах — элементах памяти нового поколения. Мемристоры — это пассивные нанoeлектронные устройства, которые демонстрируют свойство мемристивности, то есть способность изменять свое сопротивление в зависимости от истории протекавшего через них тока. Такие устройства состоят из электродов и активных слоев толщиной несколько нанометров. Активные слои, в свою очередь, состоят из слоев высшего оксида и субоксидов металла.

Функциональность электронных устройств определяется их электрическими свойствами, которые зависят от химического состава неоднородных металл-оксидных слоев, их толщины и очередности расположения, наноразмерной шероховатости поверхности. Поэтому для создания устройств со стабильно повторяющимися свойствами и высокой надежностью необходимо развитие соответствующей технологии производства, которая позволила бы управлять параметрами активных слоев не только в процессе их формирования, но и в готовых структурах.

Таким образом, для решения этой актуальной задачи требуются чувствительные неразрушающие методы исследования наноструктурированных пленок, позволяющие определять послойный химический состав с субнанометровой точностью, и методы формирования неоднородных оксидных и субоксидных слоев, необходимых для корректной работы устройства.

Степень разработанности темы.

В настоящее время работы ведутся как в области методов изготовления активных слоев для современных устройств, так и их исследования. Для применения в мемристивных устройствах металл-оксидные пленки зачастую изготавливают следующими методами: реактивное магнетронное напыление, атомно-слоевое осаждение, химическое вакуумное осаждение, импульсное лазерное осаждение. Данные методы не позволяют изменять химический состав уже созданных слоев.

Исследования показывают, что наиболее перспективным методом изменения параметров слоев является облучение поверхности ионами аргона. Варьируя параметры ионного облучения (энергия пучка, угол облучения, ионный ток, длительность облучения), можно влиять на химический состав образца. Проведенный анализ работ по данному направлению исследования указывает на отсутствие рекомендаций по выбору параметров облучения для создания желаемой металл-оксидной структуры. Безусловно, одной из главных причин является ограниченность применяемых подходов исследования, которые не позволяют одновременно определять химический фазовый состав поверхностных слоев, их толщины, очередность следования, а также степень шероховатости поверхности.

Для получения сведений о составе и структуре поверхности применяют различные методы анализа. Однако большинство из них являются разрушающими или неинформативными в данном случае. Наиболее подходящий – неразрушающий метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с угловым разрешением, который позволяет исследовать поверхностные слои с высокой точностью.

Существующие методы интерпретации рентгеновских фотоэлектронных спектров имеют свои ограничения, особенно при анализе неоднородных металл-оксидных пленок. Основная сложность заключается в неоднозначной интерпретации спектров, что затрудняет точное определение химического состава. Одни методы базируются на упрощенных моделях гладкой поверхности, что приводит к

значительным погрешностям при анализе неровных пленок. Другие учитывают наноразмерные шероховатости, но обладают существенными недостатками, не позволяя определить послойный химический фазовый состав.

Анализ совокупности доступных данных указывает на актуальность как развития метода формирования оксидных слоев необходимого состава, диктуемого функциональностью устройства, так и разработки чувствительного метода их исследования.

Целью работы является разработка метода формирования наноструктурированных металл-оксидных пленок с *in situ* контролем их послойного химического фазового состава.

Задачи работы:

1. Применение и адаптация метода послойного химического фазового анализа, основанного на модели плоскопараллельных слоев мишени, для исследования неоднородных металл-оксидных ультратонких пленок.

2. Решение задачи фотоэлектронной эмиссии от многослойных многокомпонентных мишеней с различными по форме наноструктурированными неоднородностями на их поверхности.

3. Экспериментальное определение послойного фазового состава неоднородной тонкой металл-оксидной пленки, включая параметры наноструктурированного поверхностного слоя. Верификация полученных результатов.

4. Исследование различных режимов ионного воздействия на тонкую металл-оксидную пленку. Выделение и оптимизация режимов: распыление, модифицирование и окисление.

5. Контролируемое создание неоднородных многокомпонентных многослойных металлических пленок с помощью применения многоэтапных режимов воздействия ионами аргона и атмосферного окисления.

Объектом исследования являются многокомпонентные многослойные тонкие металл-оксидные пленки с наноразмерными шероховатостями на поверхности.

Предметом исследования являются метод формирования многокомпонентных наноструктурированных металл-оксидных пленок и определения их послойного химического фазового состава.

Научная новизна работы.

Научная новизна работы обусловлена тем, что в ней впервые:

- Предложен новый многоэтапный алгоритм химического анализа металл-оксидных ультратонких пленок, основанный на модели мишени с плоскопараллельными слоями, с помощью метода РФЭС с угловым разрешением, который позволяет определить послойный химический фазовый состав с субнанометровой точностью;
- Впервые получена аналитическая формула для расчета функции фотоэлектронной эмиссии от многослойной мишени с периодическими наноструктурами на поверхности с учетом эффекта затенения поверхности в приближении «прямо-вперед», позволяющая однозначно оценить вклад данного эффекта в формирование фотоэлектронного спектра;
- Впервые предложен и апробирован численный метод расчета функции фотоэлектронной эмиссии от слоисто-неоднородной металл-оксидной пленки со стохастической наноструктурированной поверхностью, применение которого для решения обратной задачи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволяет определить средние размерные параметры поверхностного слоя (средняя толщина слоя, максимальная толщина и дисперсия толщины);
- Выделены и оптимизированы два режима облучения ионами аргона поверхности пленки – модифицирование и распыление, которые приводят к «послойной» модификации пленки. Режим модифицирования приводит к изменению химического фазового состава поверхности, а режим распыления позволяет эффективно влиять на толщину оксидных слоев;
- Впервые разработан метод контролируемого формирования наноструктурированных ультратонких металл-оксидных пленок с помощью различных режимов облучения ионами аргона и атмосферного окисления при мониторинге их послойного химического фазового состава с субнанометровой точностью.

Теоретическая и практическая значимость работы.

- Применение предложенных подходов послойного химического фазового анализа наноструктурированных многослойных металл-оксидных пленок с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением может быть полезно для определения оптимальных параметров пленок, при которых

наблюдается стабильная работоспособность устройств электроники и наноэлектроники, созданных на их основе.

- Разработанные методы послойного химического фазового анализа могут быть применены для исследования неоднородных наноструктурированных покрытий конструкционных материалов энергетических установок и поверхности материалов, востребованных в биомедицине.

- Полученные результаты представляют интерес с точки зрения развития фундаментальных представлений о стадиях формирования оксидных структур на поверхности многослойных наноструктурированных металл-оксидных пленок при ионном облучении и атмосферном окислении.

- Предложенный метод контролируемого формирования многокомпонентных наноструктурированных металл-оксидных пленок может быть востребован при разработке и построении замкнутой системы управления технологическим процессом производства изделий с заданными свойствами поверхностных слоев, например, мемристивных структур.

- Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе в ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» при подготовке лекций и лабораторного практикума по дисциплинам «Исследование поверхности в условиях вакуума и низких температур» и «Имитационное моделирование плазменных процессов».

Методология диссертационного исследования. В работе использовались как экспериментальные методики, так и компьютерное моделирование. Формирование неоднородных многокомпонентных многослойных металлических пленок и их исследование с помощью метода РФЭС с угловым разрешением проводились *in situ* на модуле электронно-ионной спектроскопии на базе платформы Нанофаб 25 (НТ-МДТ). Сведения о рельефе поверхностного слоя пленок получены с помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT NTEGRA. Использованы методы математического моделирования на основе общеизвестных уравнений переноса частиц в твердом теле, решение этих уравнений производилось с помощью численных методов. Моделирование распыления проведено с помощью программного пакета TRIM 2013.

Положения, выносимые на защиту.

- Разработанный многоэтапный алгоритм химического анализа поверхности твердого тела, который основан на модели мишени с плоскопараллельными слоями, позволяет определить послойный химический фазовый состав металл-оксидных ультратонких пленок с субнанометровым разрешением;
- Полученные аналитические выражения для фотоэлектронной эмиссии от мишеней с периодическими и стохастическими поверхностными неоднородностями, учитывающие многократное неупругое рассеяние фотоэлектронов, позволяют рассчитывать рентгеновские фотоэлектронные спектры в широком диапазоне потерь энергии для различных углов визирования;
- Метод определения послойного химического фазового состава неоднородных пленок с наноразмерной шероховатой поверхностью на основе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением позволяет определить не только фазовый профиль мишени, но и средние размерные параметры шероховатости пленки (средняя толщина слоя, максимальная толщина и дисперсия толщины). Метод основан на модели многослойной мишени со стохастическим поверхностным слоем;
- Выделены и оптимизированы два основных режима ионного облучения поверхности пленки: модифицирование и распыление. Режим модифицирования (флюенс – менее $1,3 \cdot 10^{15}$ ион/см², начальная энергия ионов – 0,5 кэВ, угол падения ионов от нормали к поверхности – 70°) приводит к кислородному обеднению оксидных слоев без существенного изменения их толщин за счет более интенсивного распыления атомов кислорода мишени. Режим распыления (флюенс – $5 \cdot 10^{15}$ ион/см², начальная энергия ионов – 1,0 кэВ, угол падения ионов от нормали к поверхности – 70°) приводит не только к модифицированию поверхности, но и позволяет эффективно изменять толщину слоя.
- Метод контролируемого формирования наноструктурированных металл-оксидных пленок, основанный на чередовании различных режимов модифицирования, распыления и кратковременного окисления, позволяет создавать неоднородные многослойные пленки с известным химическим фазовым составом по глубине.

Достоверность результатов обеспечивается отсутствием противоречий с имеющимися экспериментальными и теоретическими литературными данными по тематике диссертации в тех случаях, когда такие данные имеются; подтверждена сравнением полученных результатов с другими экспериментальными методами исследования поверхности.

Апробация результатов. Основные положения и результаты проведенных исследований были представлены и обсуждены на следующих конференциях:

- 7th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (S-Petersburg, 2020).
- XXVI-XXX Международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (Москва, 2020-2024).
- 2th, 3th International Youth Conferences on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering (Moscow, 2020-2021).
- III International Conference on Information Technologies in Engineering Education «Inforino» (Moscow, 2020).
- XXVI-XXVIII симпозиум «Нанозифика и нанозлектроника» (Нижний Новгород, 2022-2024).
- Молодежная школа-конференция «Нанозструктуры. Свойства и применения» (Санкт-Петербург, 2022).
- XVII Курчатовская молодежная междисциплинарная научная школа (Москва, 2023).
- 52, 53 Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2023-2024).
- XXVI, XXVII конференция «Взаимодействие плазмы с поверхностью» (Москва, 2023-2024).
- XXVI Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» (Ярославль, 2023).
- III Международная конференция «Проблемы термоядерной энергетики и плазменные технологии» (Таруса, 2023).

Личный вклад автора в получение результатов. Вклад автора заключается в разработке модели фотоэлектронной эмиссии от мишени с периодическими и стохастическими нанозструктурами на поверхности с учетом эффекта затенения поверхности, разработке программы моделирования фотоэлектронной эмиссии от

неоднородных наноструктурированных мишеней, исследовании пленок методом РФЭС с угловым разрешением, проведении экспериментов по распылению и модифицированию поверхности ионами аргона, исследовании поверхности образцов методом атомно-силовой микроскопии, разработке метода интерпретации полученных рентгеновских фотоэлектронных спектров, анализе рентгеновских фотоэлектронных спектров полученных экспериментально и в результате моделирования. Все результаты, вынесенные на защиту, получены соискателем самостоятельно, либо на паритетной основе с соавторами. Подготовка публикаций и докладов выполнена лично автором, либо при его активном участии.

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 15 работ, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах, индексируемых RSCI/Web of Science/Scopus, 8 статей в сборниках конференций, индексируемых Scopus, 2 свидетельства о государственной регистрации программы для электронных вычислительных машин (ЭВМ).

Структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения. Общий объем диссертации 152 страницы печатного текста, включающих 57 рисунков и 7 таблиц. Библиография содержит 215 наименований.

1. МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫЕ ТОНКИЕ ПЛЕНКИ: ПРИМЕНЕНИЕ, СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ

1.1. Металл-оксидные тонкие пленки как перспективный элемент современных устройств

Металл-оксидные тонкие пленки представляют собой один из наиболее перспективных материалов для использования в современных устройствах благодаря высокому разнообразию их физико-химических свойств, варьирующихся в широких пределах, и просторному спектру применения. Эти пленки обладают высокой химической стойкостью, температурной стабильностью, механической твердостью, высокой пространственной однородностью, богатой фазовой диаграммой, многообразием кристаллических структур и дефектов, низкой стоимостью и низкой токсичностью, а также возможностью точного управления их физическими и химическими свойствами через изменение состава и структуры. Основными областями применения металл-оксидных пленок являются энергетика, сенсорные технологии, биомедицина и электроника.

В энергетике металл-оксидные пленки играют важную роль в улучшении эффективности преобразования энергии в солнечных элементах и других энергетических устройствах [1, 2]. Например, в солнечных элементах тонкие пленки оксида ниобия используются в качестве гибких прозрачных электродов благодаря их высокой оптической прозрачности, высокой электропроводности и возможности формирования на различных подложках [3, 4]. В литий-ионных аккумуляторах и суперконденсаторах пленки оксидов ниобия применяются в качестве электродных материалов, обеспечивая высокую емкость и долговечность за счет способности к быстрой интеркаляции ионов лития [5, 6]. Также такие пленки применяются в электрохромных устройствах для интеллектуальных энергоэффективных окон [7, 8].

Сенсорные технологии активно используют тонкие пленки оксидов металлов для создания высокочувствительных датчиков газа [9, 10]. Особые свойства тонких пленок с мезопористой структурой делают их перспективными для применения в технологиях очистки воды [11]. Фотохромные свойства пленок, то есть изменение их цвета под действием электромагнитного излучения, делают их пригодными для

приложений, требующих динамических процессов окрашивания-обесцвечивания, таких как оптические хранилища для защиты от подделок [12].

Металл-оксидные тонкие пленки применяются в качестве биосовместимых покрытий, структура поверхности которых используется как мощный инструмент для управления взаимодействием между имплантатами и биологической системой [13]. Электрохимические биосенсоры на основе тонких пленок позволяют обнаруживать вирусные нуклеиновые кислоты и антигены с высокой чувствительностью и быстротой, что в настоящее время является особенно актуальным [14, 15, 16].

В электронике тонкие металл-оксидные пленки широко используются в качестве активных слоев в транзисторах, диодах и других микроэлектронных устройствах [17, 18]. На их основе создают многоэлектродные наноразмерные системы для реализации твердотельных квантовых устройств, в том числе одноатомных одноэлектронных транзисторов [19, 20]. Также они применяются в качестве приложений для метода усиления сигнала сканирующего зондового микроскопа, работающего с локальным зондом на основе полевого транзистора с каналом из нанопроволоки [21].

Особое внимание привлекают исследования по применению тонких металл-оксидных пленок в мемристорах — элементах памяти нового поколения. Мемристоры — это пассивные наноэлектронные устройства, которые демонстрируют свойство мемристивности, то есть способность изменять свое сопротивление в зависимости от истории протекавшего через них тока. Термин «мемристор» был введен Леоном Чуа в 1971 году [22], однако первый реальный мемристор был создан и продемонстрирован только в 2008 году группой исследователей из HP Labs [23]. Мемристоры привлекают большой научный и инженерный интерес, поскольку они обладают уникальными свойствами, которые могут найти применение в различных областях, включая энергонезависимую память, нейроморфные вычислительные системы, которые имитируют работу человеческого мозга, высокопроизводительные системы хранения данных и логические схемы [24, 25, 26, 27, 28].

Мемристоры на основе металл-оксидных тонких пленок выделяются как один из самых перспективных классов устройств благодаря возможности точного контроля и воспроизводимости их параметров [27]. Мемристивные устройства состоят из тонкого активного слоя, зажато между двумя металлическими электродами. Все основные процессы изменения сопротивления происходят в активном слое. Исследования

показывают, что мемристивный эффект наблюдается в большом классе материалов на основе оксидов: NbO_x , TaO_x , TiO_x , MgO , HfO_x , VO_x и других [29, 30]. При этом необходимо, чтобы активный слой был неоднородный, например, состоял из двух слоев, один из которых обеднен, а другой обогащен кислородом [31, 32]. В случае активного слоя, состоящего только из изолирующего оксида, мемристивный эффект создается в результате приложения высокого напряжения (напряжения формовки), порядка 20 В [33]. Также мемристивный эффект может наблюдаться в биметаллическом активном слое, состоящем из двух оксидов различных металлов [34].

Принцип работы биполярных мемристоров, созданных на основе металл-оксидных систем, непосредственно связан с механизмом изменения валентности. Этот механизм обусловлен реакциями окисления и восстановления оксида, что приводит к изменению степени окисления ионов металла в тонком активном слое. Под действием приложенного напряжения происходят реакции окисления и восстановления, которые вызывают миграцию ионов кислорода и/или формирование вакансий кислорода внутри оксидного слоя. Эти процессы схематично проиллюстрированы на рисунке 1.1 в Pt/TiO₂/Pt структуре [35]. Положительно заряженные кислородные вакансии дрейфуют к отрицательно заряженному электроду, восстанавливая слой TiO₂ до слоя TiO_{2-x}, уменьшая его сопротивление. Граничный слой между TiO₂ и TiO_{2-x}, называемый виртуальным электродом, движется в сторону левого положительно заряженного электрода, что приводит к существенному уменьшению сопротивления системы. При такой полярности приложенного напряжения система находится в низкоомном состоянии (low resistance state – LRS). При приложении обратной полярности напряжения устройство перейдет в высокоомное состояние (high resistance state – HRS).

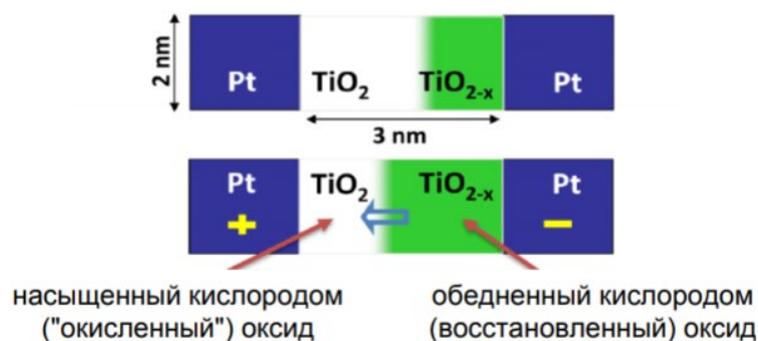


Рисунок 1.1. Процесс окисления/восстановления в TiO₂, который приводит к резким изменениям проводимости [35]

Также существует и другое объяснение этого механизма. На рисунке 1.2 представлена физическая модель, иллюстрирующая механизм переключения мемристоров на основе пленки Nb_2O_5 [36]. Анионы кислорода начинают перемещаться через оксидный слой, оставляя за собой вакансии, что приводит к изменению локальной электронной структуры оксида. Эти перемещения создают узкие области с повышенной электропроводностью (токопроводящие каналы – филаменты) внутри оксидного слоя, изменяя тем самым общее сопротивление мемристора (рисунок 1.2, б). В этом случае разрушение и формирование филаментов под действием обратимых реакций окисления/восстановления обеспечивает изменение сопротивления мемристора. Для улучшенного формирования проводящих филаментов в оксидный слой Nb_2O_5 внедрялись наночастицы золота.

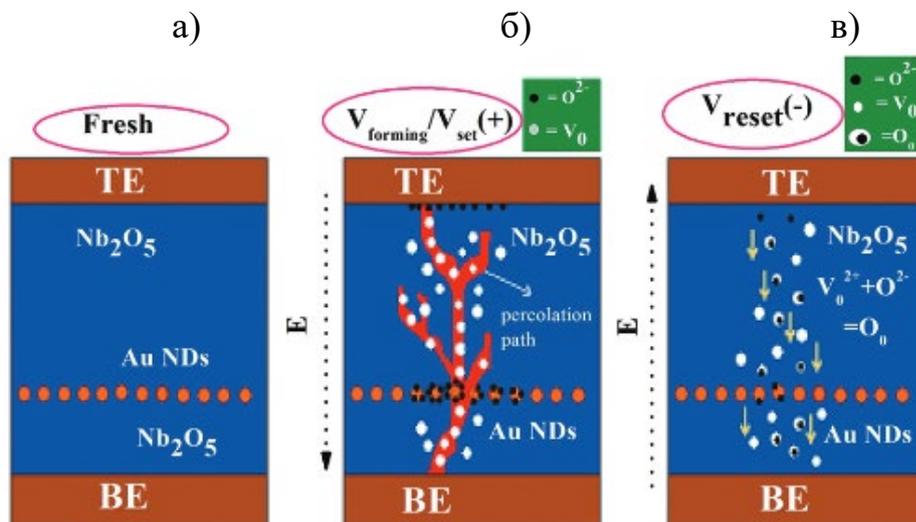


Рисунок 1.2. Физическая модель, объясняющая механизм переключения мемристоров: а) исходное устройство в состоянии HRS, то есть до приложенного напряжения; б) под действием приложенного напряжения прямой полярности формируются филаменты, и устройство переходит LRS; в) состояние «нового» высокоомного состояния (HRS), которое достигается напряжением обратной полярности [36]

Функциональность мемристора определяется его вольт-амперной характеристикой (ВАХ) и другими важными параметрами, например, циклическостью, скоростью переключения, устойчивостью к циклам переключения. ВАХ работоспособного мемристора иллюстрирует гистерезис и имеет петлеобразную форму, которая показывает изменение сопротивления устройства при циклическом приложении

напряжения. Примеры мемристивных структур на основе оксидов титана и ниобия и их вольт-амперные характеристики приведены на рисунке 1.3.

Исследования показывают, что вид вольт-амперной характеристики и ее стабильность зависят от химического состава оксидных слоев, их количества и толщин, очередности следования, а также степени наноразмерной шероховатости поверхности. В работе [37] исследование мемристивных свойств тонкопленочных структур $\text{Au/TiO}_{x1}/\text{TiO}_{x2}/\text{Au}$ и $\text{Au/VO}_2/\text{VO}_{2-x}/\text{Au}$ с различным содержанием кислородных вакансий показывало, что разнообразное поведения их ВАХ зависит не только от концентрации вакансий кислорода, морфологии поверхности подложки и нижнего электрода, но и от площади самой структуры. Это объясняется тем, что на различных участках структур большой площади могут одновременно реализовываться разные механизмы проводимости, которые могут доминировать при очередном цикле переключений, ухудшая воспроизводимость работы мемристора.

Наилучшим мемристивным эффектом обладают неоднородные наноструктурированные тонкие пленки, состоящие из оксидных слоев различного химического фазового состава, где каждый слой способствует уникальным электронным и ионным процессам, оптимизирующим производительность устройства. Такая сложная структура может позволить достигнуть более высокой плотности хранения данных и улучшать переключаемость мемристора за счет более эффективного управления движением ионов и электронов в материале.

Исследования подчеркивают важность точного контроля химического состава слоев и наноразмерной шероховатости поверхности, поскольку они влияют на образование филаментов и, следовательно, на сопротивление мемристивного слоя. Таким образом, возникает необходимость формирования неоднородных многослойных наноструктурированных металл-оксидных пленок при непосредственном контроле их послойного химического состава с субнанометровым разрешением.

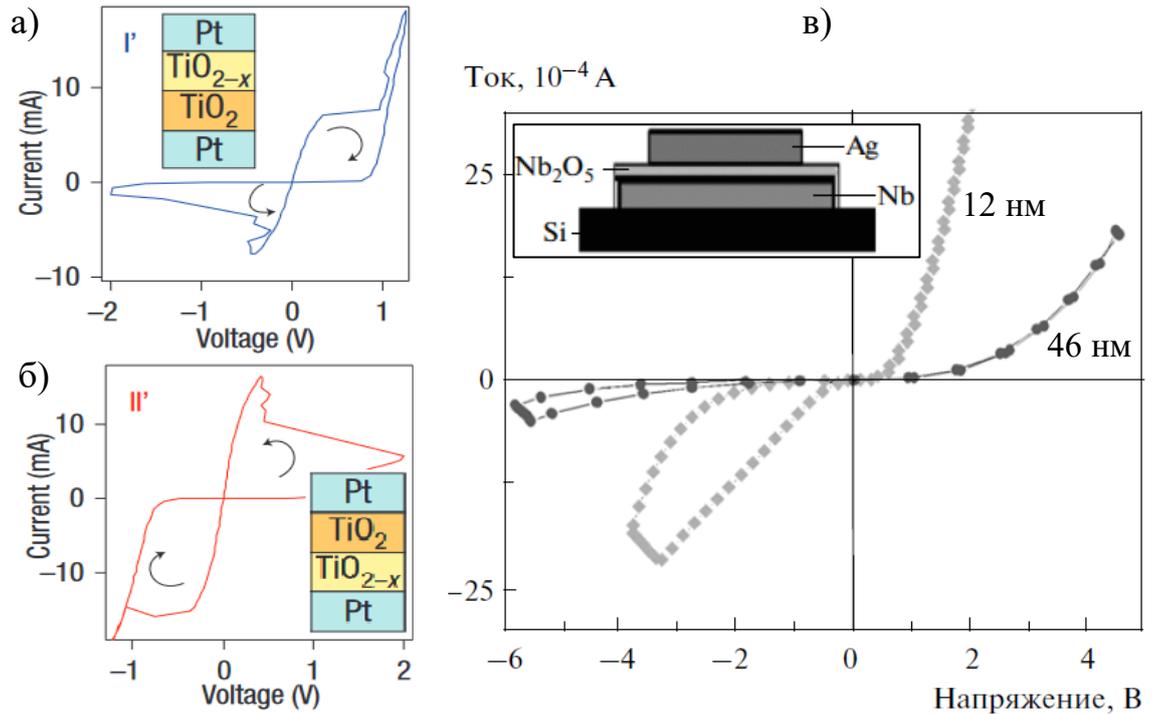


Рисунок 1.3. а) и б) вольт-амперные характеристики мемристора на основе Pt / TiO_{2-x} / TiO₂ / Pt при прямой и обратной полярности приложенного напряжения [31]

в) вольт-амперные характеристики структуры Ag / Nb₂O₅ / Nb / Si, кружки – толщина слоя Nb₂O₅ составляет 46 нм, квадраты – 12 нм [38]

1.2. Многообразие кислородно-ниобиевых систем и их особенности

Как было отмечено ранее, металл-оксидные системы являются перспективными для изготовления мемристивных устройств. Явление резистивного переключения тонких пленок пентаоксида ниобия было впервые зафиксировано 1969 году [39]. Последующие исследования соединения Nb₂O₅, а также других субоксидов ниобия выявили потенциал применения таких пленок в качестве мемристоров. В настоящем параграфе рассматриваются особенности кислородно-ниобиевых систем и потенциал их применения для достижения мемристивного эффекта.

Ниобий принадлежит к группе переходных d-элементов. Этот металл не демонстрирует полиморфных изменений, а его структура характеризуется как объемно-центрированная кубическая кристаллическая решетка (ОЦК), которая представлена на рисунке 1.4 [40]. Размер ячейки кристаллической решетки ниобия составляет 3.294 Å.

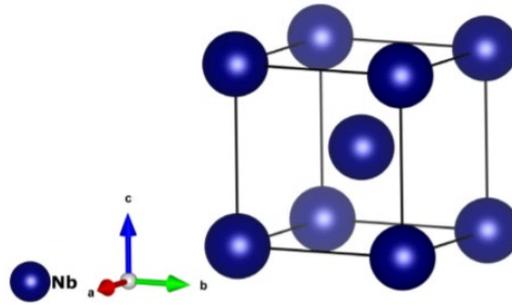


Рисунок 1.4. Кубическая объемно-центрированная кристаллическая структура Nb [40]

Ниобий характеризуется высоким сродством и энергией связи с кислородом. Растворимость кислорода в решетке ниобия, где он занимает междоузлия, увеличивается с температурой [41]. Кислород в пленке ниобия приводит к увеличению параметра решетки металлического ниобия и снижает пластичность металла [42]. В системе ниобий-кислород ниобий может находиться в разных степенях окисления: +2, +4, и +5, образуя три стабильных оксида: NbO, NbO₂, и Nb₂O₅. Сложность системы оксидов ниобия обусловлена множеством стехиометрических и нестехиометрических фаз, некоторые из них имеют несколько полиморфных модификаций и могут быть как стабильные, так и метастабильные состояния.

Существует множество нестехиометрических оксидов ниобия. Их можно разделить на 2 группы: одна со стехиометрией между Nb и NbO, а другая со стехиометрией между NbO₂ и Nb₂O₅. На рисунке 1.5 представлено схематическое разделение различных степеней окисления ниобия. Контролировать, идентифицировать и определять небольшие изменения в стехиометрии оксидов ниобия сложно из-за схожести структур фаз и экспериментальных трудностей в точном количественном определении кислорода [40]. Тем не менее, разнообразие физических свойств ниобий-оксидной системы, зависящих от фазы, структуры и стехиометрии, представляет собой значительное преимущество.

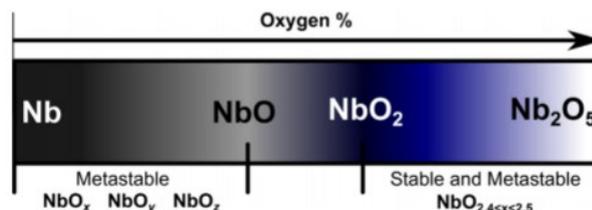


Рисунок 1.5. Схематическое изображение различных степеней окисления ниобия [40]

Взаимодействие кислорода с чистой ниобиевой тонкой пленкой приводит к образованию естественных оксидных слоев на поверхности ниобия. Состав и толщина такого слоя зависит от параметров и технологии создания пленки, кристаллографической ориентации и условий окружающей среды, таких как парциальное давление кислорода, температура и время выдержки [43, 44]. Исследования показывают [45, 46], что первоначально формируется неоднородный слой $\text{Nb}_2\text{O}-\text{NbO}$ толщиной около 1 нм. Затем структуры субоксидов последовательно трансформируются путем перегруппировки атомов ниобия и кислорода, что приводит к формированию слоя толщиной около 6 нм, который имеет состав, близкий к стехиометрическому Nb_2O_5 . При этом под этим слоем могут быть слои, состоящие из метастабильных низших субоксидов фазы NbO_x [47]. Другие исследования [48, 49] показывают, что толщина этого слоя может достигать до 25 нм и/или с различными слоями субоксиды ниобия [45, 50].

Присутствие оксидов на поверхности влияет на электрические свойства и приводит к увеличению удельного сопротивления ниобия. В связи с этим для защиты пленок часто применяются дополнительные защитные покрытия. Для создания чистой поверхности пленки Nb, то есть без оксидного слоя, их обычно нагревают выше 2000 К в условиях сверхвысокого вакуума [51]. Поэтому умение контролировать содержание кислорода в пленках ниобия является важной задачей.

Кристаллическая структура монооксида ниобия выделяется среди других субоксидов ниобия, так как она содержит 25% упорядоченных вакансий в подрешетках ниобия и кислорода [52]. Соединение NbO демонстрирует выраженные металлические свойства и не показывает особенностей отрицательного температурного коэффициента сопротивления, в отличие от TiO. Исследования показывают, что даже незначительное повышение концентрации кислорода (в сторону NbO_2) приводит к существенному возрастанию удельного сопротивления [53]. Из-за усиленных свойств соединения NbO в контексте диффузии кислорода по сравнению с ниобием, этот материал демонстрирует значительный потенциал для разработки и применения в мемристорных технологиях [54, 55].

Исследования [32, 56, 57, 58] посвящены анализу тонких пленок NbO_2 и их применению в мемристорах. В соединении NbO_2 ниобий находится в зарядовом состоянии $4+$ и демонстрирует полупроводниковые свойства. Соединение NbO_2 имеет тетрагональную фазу, а также отличается хорошей химической стабильностью [59].

NbO_2 может быть получен контролируемым окислением Nb или восстановлением Nb_2O_5 [60]. Пленки NbO_2 толщиной 10 нм демонстрируют высокую устойчивость при температуре до 160 °С, хорошую масштабируемость и высокую скорость переключения (22 нс). Аморфные пленки NbO_2 показывают мемристивный эффект, причем при 550°С происходит их переход из аморфного в кристаллическое состояние.

Пентаоксид ниобия Nb_2O_5 является наиболее стабильным состоянием кислородно-ниобиевой системы и обладает самой низкой электропроводностью по сравнению с другими оксидами. Соединение Nb_2O_5 имеет высокую диэлектрическую проницаемость (≈ 40), ширина запрещенной зоны в пределах 3.4 – 3.8 эВ. У высшего оксида Nb_2O_5 существуют многочисленные структурные модификации (ромбическая, моноклинная тетрагональная и другие [40], обнаружено несколько оксидов состава $\text{NbO}_{2.42-2.50}$. Моноклинная кристаллическая система Н- Nb_2O_5 является одной из наиболее распространенных. Стоит отметить, что большинство полиморфных структур Nb_2O_5 могут описываться комбинацией одного октаэдра NbO_6 или несколькими искаженными в зависимости от типа связи между октаэдрами, которые могут обеспечить соотношение O/Nb равное 2,5 [61].

Кристаллографический сдвиг, обусловленный наличием различных типов связующих зон при сохранении координации катионов, а также образование точечных дефектов, может объяснять возможные вариации стехиометрии относительно Nb_2O_5 , что приводит к формированию нестехиометрических фаз оксида ниобия [62]. Структурные характеристики различных оксидов ниобия могут существенно различаться в зависимости от метода создания [62, 63, 64]. В исследовании оксидов ниобия было замечено интересное явление, названное «памятью твердых тел» [61]. Это явление характеризуется тем, что одна и та же фаза Nb_2O_5 ведет себя по-разному при одинаковом воздействии в зависимости от метода первоначального создания. Предполагается, что это может быть связано с включением различных примесей или специфических структурных дефектов, зависящих от исходного метода создания.

Исследования кислородно-ниобиевых систем раскрывают их обширное разнообразие и отличительные физико-химические характеристики, которые можно адаптировать для применения в конкретном мемристивном устройстве. Тем не менее, широкий спектр этих систем и их специфические масштабы вносят сложность в процессы стандартизации исследовательских методов и технологий их производства.

1.3. Изготовление и модифицирование металл-оксидных тонких пленок

1.3.1. Магнетронное напыление – метод изготовления металл-оксидных тонких пленок

Для достижения наилучшего мемристивного эффекта необходимо формировать неоднородные наноструктурированные тонкие пленки. Существуют различные методы создания металл-оксидных тонких пленок: магнетронное напыление, атомно-слоевого осаждения, электронно-лучевое испарение. Основным недостатком этих методов является отсутствие возможности изменять физические свойства пленок после изготовления. Важно также учитывать, что точный контроль послойного химического фазового состава пленки в процессе производства представляет собой сложную техническую задачу. Для модифицирования поверхности уже созданных тонких металл-оксидных пленок используются различные методы, которые позволяют изменить их химический состав и морфологию. Например, облучение поверхности ионами аргона, термическое окисление, ионное имплантирование и другие.

Магнетронное напыление является популярным методом физического осаждения из паровой фазы, используемым для создания тонких пленок для мемристивных устройств. Метод позволяет получать пленки с высокой степенью адгезии к подложке и однородной структурой, а также точно контролировать состав пленок, проводить напыление при относительно низких температурах. Одним из основных преимуществ метода является низкое электронное воздействие на подложку, что позволяет избежать чрезмерного нагрева или перегрева подложек, изготовленных из материалов с низкой термической стойкостью [65].

Схема магнетронной распылительной системы и процесса магнетронного распыления представлена на рисунке 1.6. Реактивное магнетронное напыление использует катодное распыление мишени в плазме магнетронного разряда, который генерируется диодным разрядом в пересекающихся электрическом и магнитном полях. При ионной бомбардировке катода электроны высвобождаются с его поверхности через ионно-электронную эмиссию. При этом ионный ток, достигающий катода, значительно превосходит электронный ток из-за низкого коэффициента ионно-электронной эмиссии [66]. Баланс между заряженными частицами в плазме достигается

благодаря ионизации нейтральных атомов газа ускоренными электронами, что происходит вблизи катода под влиянием электрического поля.

Из-за наличия электрического и магнитного полей электроны перемещаются перпендикулярно к ним около поверхности, эффективно создавая "магнитную ловушку". В этой ловушке электроны сталкиваются с частицами инертного газа, ионизируя их, что значительно увеличивает эффективность ионизации и плотность плазмы, а также ионный ток на катоде, ускоряя процесс распыления.

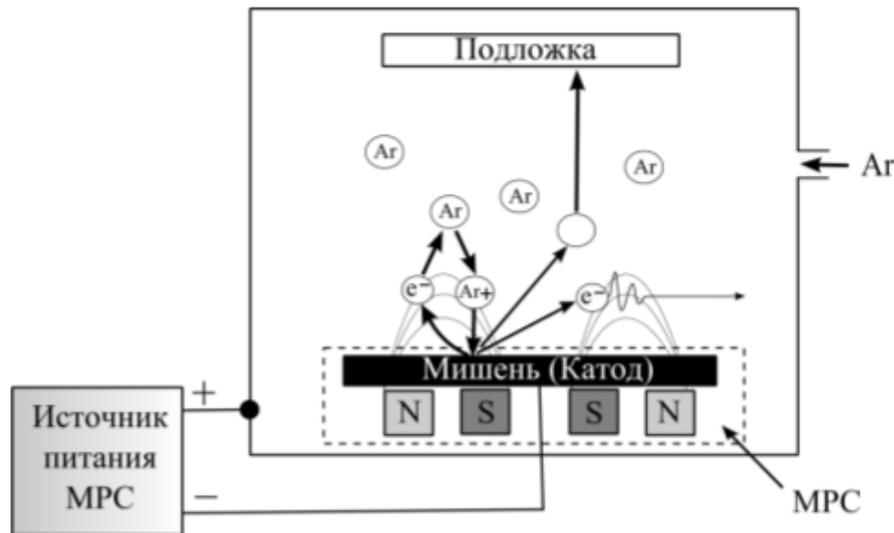


Рисунок 1.6. Схема магнетронной распылительной системы и процесса магнетронного распыления [67]

Частицы, высвобождаемые с поверхности мишени в процессе магнетронного напыления, в основном являются отдельными атомами. Пройдя через пространство вакуумной камеры, эти атомы оседают на подложке, где происходит их адсорбция как физическая, так и химическая. Под химической адсорбцией понимается процесс формирования химических связей между атомами и поверхностью подложки. Физическая адсорбция же связана с Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями. В результате этих процессов формируются отдельные кластеры, которые объединяются, образуя сплошную пленку [68].

1.3.2. Облучение ионами аргона – метод модифицирования поверхности

Ионное облучение является одним из основных методов модификации поверхностного химического фазового состава и структуры тонкой пленки [69, 70]. Изменяя параметры облучения (энергию ионного пучка, угол облучения и длительность),

можно формировать структуру, необходимую для функциональной работы устройства. При этом возможно достижение высокой степени повторяемости условий эксперимента, а также сведения к минимуму загрязнения образцов в высоком вакууме. Использование аргона, который является благородным газом, обуславливает его инертность по отношению ниобию и его оксидам.

Когда ускоренный ион взаимодействует с атомами твердого тела, он передает им свою кинетическую энергию. Если эта энергия превышает энергию связи атома в кристаллической решетке, атом может быть выбит из своего равновесного положения. Выбитые таким образом атомы, в свою очередь, сталкиваются с другими атомами в материале, теряя энергию через серию последовательных столкновений. Этот процесс приводит к «распылению» атома с поверхности, если импульс, полученный атомом, содержит компоненту, направленную вдоль нормали к поверхности и достаточную для преодоления энергии связи на поверхности. Коэффициент распыления определяется как среднее количество атомов, удаляемых с поверхности одним ионом, падающим на поверхность твердого тела.

При энергиях превышающих 100 эВ допустимо приближение парных столкновений. В процессе ионной бомбардировки аморфных и поликристаллических материалов наблюдается монотонное увеличение коэффициента распыления в зоне облучения по мере роста угла падения ионов, причем пиковые значения достигаются при углах в пределах при $70 - 80^\circ$ [69].

Облучение поверхности ионами аргона приводит к обеднению поверхности кислородом [71]. В слое материала толщиной, соответствующей длине пробега ионов, формируются ионно-индуцированные дефекты, включая пары Френкеля — это тип точечных дефектов в структуре кристалла, образованных вакансией и атомом, занимающим междоузлийное положение (рисунок 1.7), без образования каких-либо химических соединений [72].

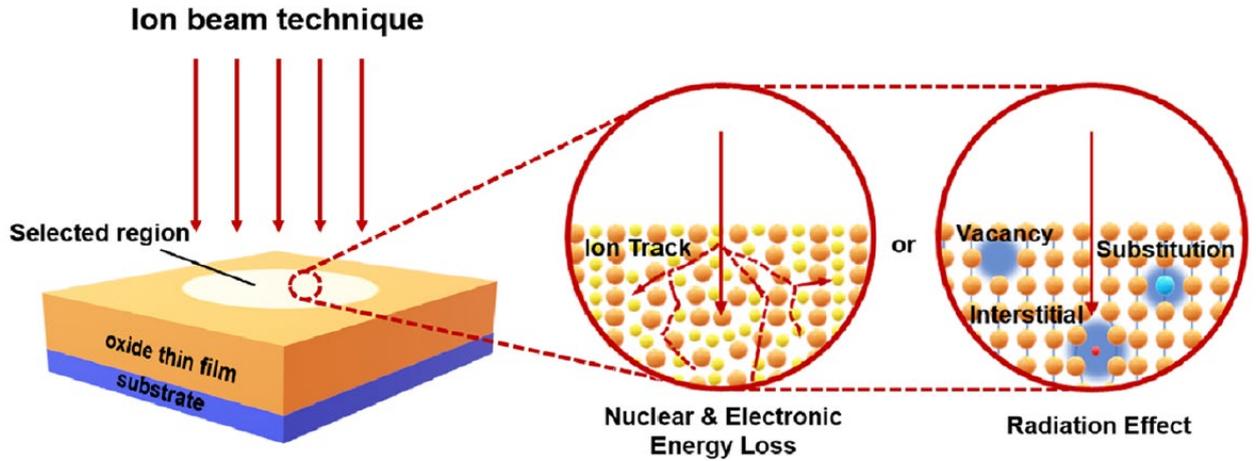


Рисунок 1.7. Схематическая иллюстрация основных процессов, происходящих в тонкой окисленной пленке при ионном облучении поверхности [72]

Зависимости содержания различных фаз оксидов, полученных с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, в поверхностном слое Nb_2O_5 от дозы облучения ионами Ar^+ с энергиями: а) 1 кэВ; б) 3 кэВ, представлены на рисунке 1.8. С увеличением дозы облучения относительные концентрации оксидов меняются по-разному, причем можно предположить, что последующие значения зависят от предыдущего состава.

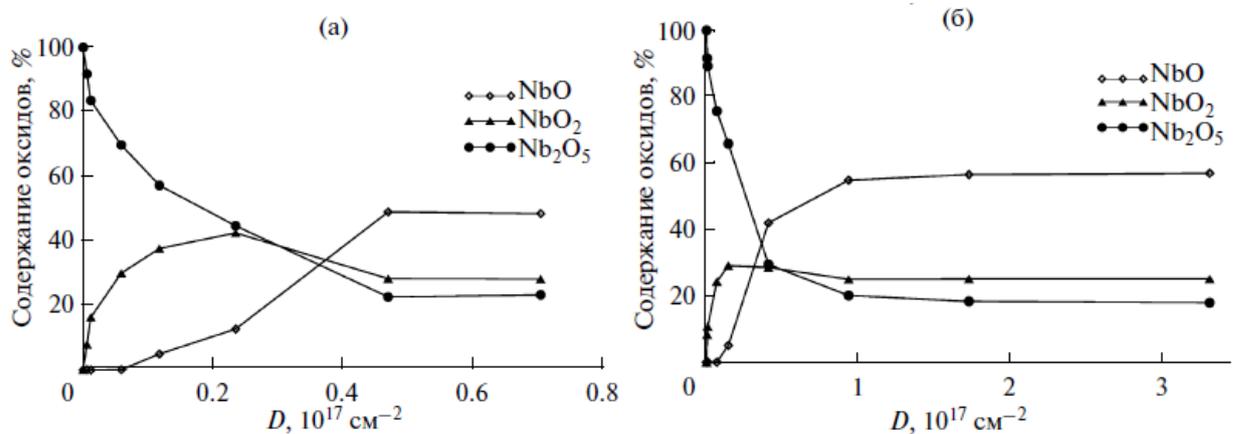


Рисунок 1.8. Зависимость концентрации различных фаз оксидов ниобия в поверхностных слоях Nb_2O_5 от дозы облучения ионами Ar^+ с энергиями:

а) $E = 1$ кэВ; б) $E = 3$ кэВ [71]

При ионном облучении тонких пленок возможно возникновение «эффекта зеркала» [73]. Присутствие на поверхности подложки равномерного тонкого слоя, атомы которого имеют массу значительно меньше, чем масса атомов самой подложки, приводит к значительному повышению коэффициента распыления данного слоя. Это увеличение коэффициента распыления наблюдается при сравнении с

коэффициентом распыления однородного образца, изготовленного из того же материала, что и слой [74]. Также стоит отметить, что применение ионно-лучевой обработки с одновременным азимутальным вращением образца эффективно предотвращает формирование волнообразного рельефа и способствует полировке поверхности, уменьшая исходную шероховатость поверхности вплоть до 0.1 нм [75].

Исследование, описанное в работе [76], посвящено анализу эффектов низкоэнергетической бомбардировки ионами аргона поверхности пленки Nb_2O_5 . Обнаружено, что ионы с относительно низкой энергией (500 эВ) оказываются более эффективными в процессе селективного распыления кислорода. Такое наблюдение может быть объяснено двумя ключевыми механизмами, происходящими во время бомбардировки поверхности ионами аргона: первый заключается в непосредственном столкновении ионов аргона с атомами кислорода и их последующем отскакивании от атомов ниобия; второй механизм связан с распылением атомов кислорода под действием ионов аргона, отскакивших от ниобия. При увеличении энергии ионов аргона до 2000 эВ они проникают в материал глубже, что делает вышеописанные процессы менее релевантными и снижает эффективность селективного распыления кислорода. Результаты исследования показывают, что воздействие на оксидную тонкую пленку Nb_2O_5 толщиной 30 нм ионами аргона с энергией 3 кэВ приводит к формированию субоксидных фаз NbO и NbO_2 , при этом относительные концентрации этих фаз изменяются с увеличением дозы облучения.

Несмотря на значительное количество экспериментальных данных, универсального набора рекомендаций или модели, позволяющей предсказать, какие параметры ионного облучения приведут к желаемым структурным изменениям многослойной пленки, на момент написания настоящей диссертации в литературе не представлено.

1.3.3. Контролируемое кратковременное окисление пленки

Наряду с ионным облучением поверхности тонких металл-оксидных пленок существует и другой способ изменения ее химического состава – контролируемое окисление. Данный метод позволяет изменять стехиометрию поверхностных слоев в сторону увеличения степени окисления металла, в рассматриваемом случае – ниобия. Несмотря на множество исследований, посвященных изучению процесса окисления металлического ниобия, многие вопросы о формировании субоксидов, образующихся на

начальных стадиях окисления чистой поверхности, и кинетике, управляющей этим процессом, остаются невыясненными. Причем остается неясным, как будет окисляться уже частично окисленная прорелаксированная поверхность.

В работе [43] авторы одними из первых описали начальные стадии процесса окисления ниобия (рисунок 1.9): а) молекулы кислорода O_2 растворяются в металле Nb; б) образуется тонкий защитный слой NbO; в) при более высоких концентрациях кислорода слой NbO разрушается с образованием многофазного слоя NbO+NbO₂; г) образуется достаточно толстый слой Nb₂O₅, при этом состав интерфейсного слоя сохраняется. Образование Nb₂O₅ сопровождается экспоненциальным уменьшением коэффициента адсорбции O_2 [77].

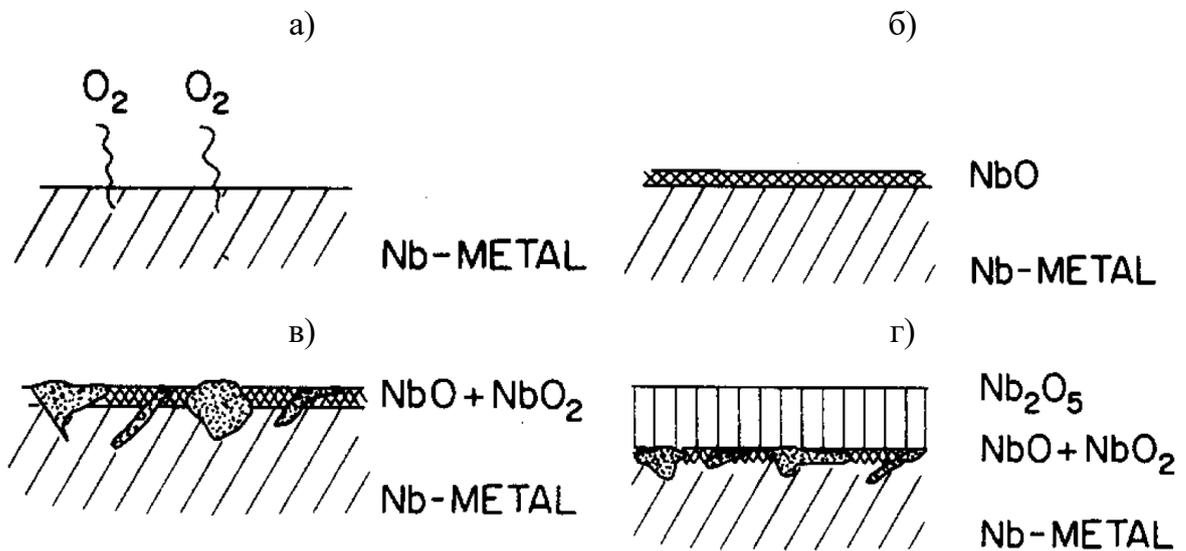


Рисунок 1.9. Схематическое представление различных стадий окисления пленки ниобия [43]

Другие исследования [78, 79, 80, 81] показывают, что в процессе окисления металлических ниобиевых пленок при температуре 300 К могут формироваться различные интерфейсные слои со степенью окисления ниобия, близкой к 1 ($NbO_{x \approx 1}$) и нестехиометрические слои Nb_2O_{5-y} . В исследовании [45] после атмосферного окисления ниобиевой пленки обнаружено наличие интерфейсного слоя NbO_x ($x \approx 0.7$) толщиной менее 1 нм, покрытого диэлектрическим оксидным слоем Nb_2O_5 толщиной более 2 нм.

Исследования адсорбции кислорода на чистых металлических поверхностях показывают, что несколько монослоев кислорода мгновенно реагируют с поверхностью [82]. В зависимости от металла толщина оксидного слоя, образовавшегося в

процессе быстрого начального роста, может варьироваться от 0.5 до 10 атомных слоев. На начальной стадии химической реакции, вероятно, происходит обменный механизм между адсорбированным атомом кислорода и металлом, который приводит к переходу от монослойного оксида к трехмерной структуре оксидного слоя. В зависимости от типа металла обменный механизм может затрагивать несколько атомных слоев металла, после чего механизм окисления изменяется, что приводит к снижению скорости реакции [83].

Дальнейший рост оксида на ниобии при 300 К определяется механизмом Кабрера-Мотта [84, 85, 86]. В теории Кабрера-Мотта предполагается, что электрон свободно проходит от металла к молекуле кислорода, восстанавливая ее с последующей диссоциацией и образованием атомарного аниона кислорода O^{2-} . В результате этого на поверхности раздела Nb-NbO_x образуются катионы, а на поверхности раздела NbO_x-O₂ – анионы кислорода. Возникающее электрическое поле, характеризуемое потенциалом «Мотта», способствует миграции катионов к поверхности раздела NbO_x-O₂. Для расчета скорости окисления Кабрера и Мотт предположили, что лимитирующей стадией является инжекция точечных дефектов внутрь оксида из границы Nb-NbO_x или из границы NbO_x-O₂. Стоит отметить, что скорость роста Nb₂O₅ зависит от качества поверхности ниобия [81, 87, 88], например, от наличия трещин или зазубрин [89, 90].

В исследовании [79] обнаружено, что процессам образования субоксидов (монооксида и диоксида) соответствует высокая начальная скорость сорбции кислорода, которая подчиняется линейному закону. Учитывая эту высокую скорость окисления тонких ниобиевых пленок, для избежания окисления их поверхности необходимо выращивать защитный слой *in situ* [91].

При больших дозах кислорода (при длительном окислении) коэффициент наклона уменьшается и определяется логарифмическим выражением. Логарифмический закон качественно предсказывается рядом теорий [92], включая теорию Кабрера-Мотта [84] и расширенную теорию Богджио и Пламба [93, 94], учитывающую эффекты электронного пространственного заряда и зависимость от давления. Толщина выращенного слоя пентаоксида ниобия пропорциональна этому коэффициенту и может быть определена выражением [79]:

$$d = 0.49 + 0.037[\ln(pt) + 1],$$

где p – давление кислорода, t – длительность окисления.

1.4. Исследование металл-оксидных тонких пленок различными методами

В рамках современных научных работ по изучению тонких металл-оксидных пленок основное внимание уделяется анализу структуры и химического состава поверхностных слоев, поскольку именно эти характеристики играют ведущую роль в формировании механических и химических свойств материалов. Ключевыми направлениями аналитического исследования химического состава таких пленок являются:

- элементный анализ – идентификация присутствия определенных химических элементов в составе пленок;
- количественный анализ – определение относительных концентраций каждого элемента;
- фазовый анализ – определение типов химических связей (соединений), присутствующих в составе пленки. Фаза определяется как часть твердого тела, обладающая одинаковым химическим составом, строением и свойствами в каждой своей точке.;
- послойный фазовый анализ – анализ распределения того или иного соединения по глубине пленки, в том числе измерение толщин ее слоев.

Особенное значение в исследованиях тонких пленок придается изучению их структуры, например, измерению наноразмерных шероховатостей на их поверхности и в слоях, расположенных непосредственно под поверхностью.

Методы анализа принято разделять на неразрушающие и разрушающие. К неразрушающим относят рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), атомно-силовую микроскопию (АСМ), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), спектроскопию характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ), спектроскопию отраженных электронов (СОЭ), дифракцию медленных электронов (ДМЭ), рентгеновская дифракция (РД) и другие [95]. Разрушающие – вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС), просвечивающая электронная спектроскопия (ПЭМ) и другие [95]. Рассмотрим некоторые исследования, посвященные применению различных методов исследования окисленных ниобиевых тонких пленок.

Исследование, представленное в работе [96], фокусируется на изучении химических и физических процессов на границе контакта между металлическим ниобием и его оксидом в тонких пленках NbO_x , а также на оценке их влияния на резистивное

переключение. С помощью спектроскопии обратного рассеяния Резерфорда (ROP) была определена стехиометрия оксида ниобия NbO_x , приближенная к Nb_2O_5 с $x = 2.6$. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия подтвердила химический состав, а с помощью ПЭМ определена толщина слоев пленки. В результате выявлено, что в процессе резистивного переключения образуется промежуточный субоксидный слой, и было обнаружено, что его толщина играет ключевую роль в определении характеристик переключения.

В работе [36] многослойная тонкая пленка пентаоксида исследована разными методами анализа. С помощью метода РД получено, что слой Nb_2O_5 имеет поликристаллическую структуру, в которой преобладает ромбическая фаза. С помощью СЭМ высокого разрешения и АСМ получена карта поверхности пленки и определена среднеквадратичная шероховатость. Для определения химического фазового состава применен метод РФЭС. На рисунке 1.10 представлены детальные рентгеновские фотоэлектронные спектры тонкой пленки Nb_2O_5 для линий Nb 3d (а) и O 1s (б), по которым идентифицированы две фазы ниобия с разными степенями окисления Nb^{5+} и Nb^{x+} ($1 < x < 2$). На основе полученных данных о химическом составе был предложен механизм мемристивного переключения.

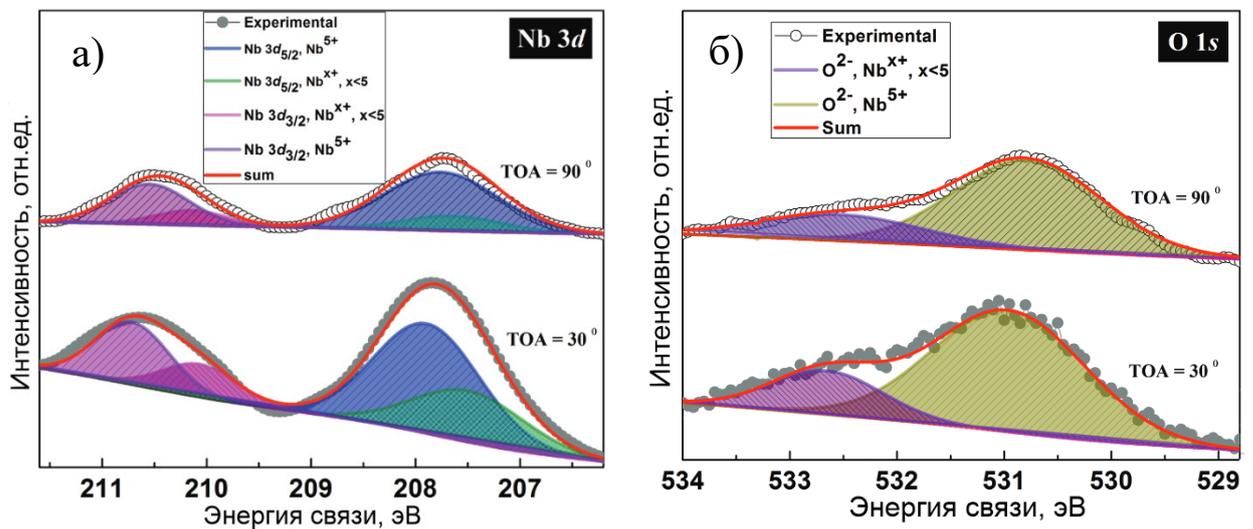


Рисунок 1.10. Детальные рентгеновские фотоэлектронные спектры тонкой пленки Nb_2O_5 для линий Nb 3d (а) и O 1s (б). Точками показаны экспериментальные данные, сплошной линией – расчетный спектр, заштрихованные области соответствуют пикам от различных химических фаз ниобия. Спектры записаны для двух углов визирования: 90° и 30°

В работе [32] исследуются мемристивные эффекты различных кислородно-ниобиевых пленок. Для изменения фазового состава пленки применялся термический отжиг. Химический и структурный анализ проводились с помощью метода РОР, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, РД, рамановской спектроскопии и СЭМ. В работе обнаружено, что повышение температуры до уровня, не достигающего температуры кристаллизации, приводит к гомогенизации стехиометрии оксидных слоев за счет диффузии кислорода. Исследование показывает, что изменения стехиометрии оксидов ниобия и их структуры существенно влияют на процесс и характеристики резистивного переключения.

В исследовании [97], посвященном анализу характеристик резистивного переключения в тонких пленках NbO_{2-x} и $\text{NbO}_{2-x}/\text{NbO}_{5-y}$, созданных методом реактивного напыления, были изучены их химический, количественный и фазовый состав с использованием метода РОР. Дополнительно методом РД определена кристаллическая структура пленок. Одним из ключевых результатов стало обнаружение того, что пороговый ток, необходимый для резистивного переключения, зависит от фазового состава слоев пленки и порядка их размещения в структуре. Выявлено, что многослойная пленка $\text{NbO}_{2-x}/\text{NbO}_{5-y}$ демонстрирует более выраженные мемристивные свойства в сравнении с однослойной пленкой Nb_2O_5 .

В исследовании [98] изучались тонкие пленки оксида ниобия, синтезированные методом импульсного лазерного осаждения. При увеличении общего давления смеси Ar/O_2 в процессе формирования пленок было зафиксировано постепенное изменение фазового состава с NbO_2 на Nb_2O_5 . Такое изменение фаз было подтверждено с помощью методов РФЭС и РД. Методом рентгеновской рефлектометрии определена толщина полученных пленок. Методом АСМ оценена шероховатости их поверхности. В ходе работы было обнаружено, что химический состав пленок оказывает значительное влияние на характеристики порогового переключения, причем пленки NbO_2 демонстрируют нестабильное переключение.

В работе [57] рассматривается проблема токов утечки в мемристивных устройствах на основе тонких пленок NbO_2 , полученных методом импульсного лазерного осаждения. Метод СЭМ использовался для подтверждения равномерности нанесения слоя NbO_2 , наличия диэлектрического интерфейсного слоя между пленкой и нижним электродом, а также для оценки шероховатости нижнего электрода. С помощью РД

определен фазовый состав пленки и выявлена кристаллическая структура образца. Обнаружено, что наличие наноразмерной шероховатости нижнего электрода и активного слоя существенно улучшает мемристивные свойства устройства.

В исследовании [99] представлен метод улучшения мемристивных характеристик устройств на основе тонких пленок NbO_x через вставку слоя NbO_y с высоким содержанием кислорода между NbO_x и нижним электродом. Этот слой приводит к локальному усилению электрического поля, повышая стабильность и однородность устройств. Исследование показывает, что управление мемристивными свойствами тонких пленок может быть достигнуто через структурную оптимизацию, включая создание дополнительных субоксидных слоев, и регулировку содержания кислорода в этих слоях.

В исследовании [100], наряду с изменением концентрации кислорода при создании пленки, предложен другой перспективный метод улучшения ее характеристик – легирование пленок NbO_2 частицами Ti . На рисунке 1.11 представлены детальные рентгеновские фотоэлектронные спектры тонких пленок NbO_2 для линии $\text{Nb } 3d$ до (а) и после (б) легирования титаном. По спектрам обнаружены два химических соединения: Nb_2O_5 и NbO_2 . Результаты расчета их относительных атомных концентраций представлены на рисунке 1.11. Исследование показывает, что при переходе мемристивного устройства в высокоомное состояние присутствие частиц титана в пленке приводит к образованию связей их с кислородом и препятствует образованию соединений Nb_2O_5 . Этот эффект приводит к снижению тока выключения и увеличивает селективность устройства.

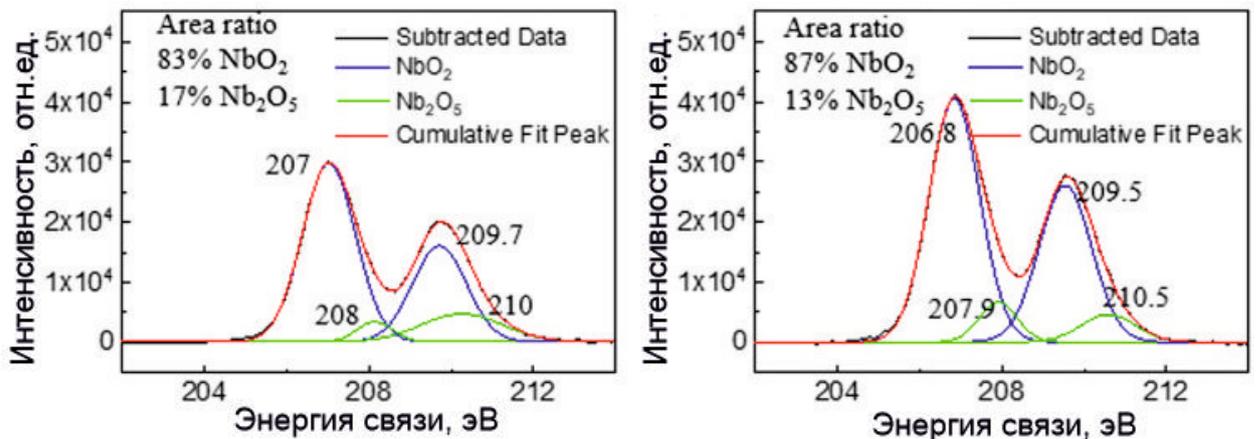


Рисунок 1.11. Детальные рентгеновские фотоэлектронные спектры тонких пленок NbO_2 для линии Nb 3d: а) до легирования и б) после легирования титаном; и относительные атомные концентрации соединений Nb_2O_5 и NbO_2

В работе [56] исследуется мемристивное устройство на основе ультратонкой пленки NbO_2 , созданное методом реактивного напыления. Методом СЭМ подтверждена равномерность слоев пленки и выявлена оптимальная наноразмерная шероховатость для резистивного переключения. С помощью РФЭС и рамановской спектроскопии обнаружены фазы NbO_2 и Nb_2O_5 . Использование метода проводящей атомно-силовой микроскопии продемонстрировало масштабируемость устройства. Выявлены высокая термическая стабильность и хорошие мемристивные характеристики устройства.

В работе [54] исследуется влияние температуры спекания на структурные, электрические и оптические свойства порошков NbO . Использование методов РД и рамановской спектроскопии выявило присутствие кубической фазы NbO , орторомбическая $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$, а также моноклинных фаз $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$ в зависимости от температуры обработки. Метод СЭМ показал, что с увеличением температуры спекания размер гранул NbO увеличивается. Исследование подчеркивает значимость оксидов ниобия, обладающих широкой запрещенной зоной, для использования в мемристивных устройствах.

Анализ научных работ, посвященных исследованию окисленных ниобиевых тонких пленок в мемристивных устройствах, указывает на необходимость использования комбинированных методов анализа для определения послойного химического фазового состава пленки, а также шероховатости поверхности. Однако включение разрушающих методов в процесс исследования усложняет анализ взаимосвязей между структурными, химическими и физическими характеристиками пленок и их влияния на функциональные свойства устройств. Следует отметить, что метод РФЭС часто используется для анализа поверхности тонких пленок. В следующем параграфе будут рассмотрены основы метода РФЭС и методики анализа тонких металл-оксидных пленок.

1.5. Применение метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для химического анализа ультратонких металлических пленок

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия является центральным методом в исследовании химических свойств ультратонких пленок ниобия и

адсорбционных структур, сформированных на их поверхности. Данный метод позволяет определить качественный химический состав поверхности исследуемого материала и количественное содержание этих элементов. Несмотря на широкое применение РФЭС для элементного и количественного анализа, его использование для фазового анализа и определения послойных фазовых профилей занимает менее значительное место в сфере исследований поверхности.

В работе [101] представлены результаты подробного исследования кремниевых ультратонких пленок в различных лабораториях с использованием 10 аналитических методов. Показано, что среди всех доступных методов рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия при правильном использовании имеет низкую неопределенность и рекордно высокую точность определения толщин слоя.

Рассмотрим основные физические процессы, которые лежат в основе формирования рентгеновского фотоэлектронного спектра.

Метод РФЭС основан на принципе измерения энергии фотоэлектронов, которые испускаются из атомов материала под воздействием рентгеновского излучения. Эти фотоэлектроны выбиваются из различных энергетических уровней атомов, что позволяет характеризовать электронную структуру исследуемого вещества.

На рисунке 1.12 представлена иллюстрация основных физических процессов, происходящих при рентгеновской фотоэлектронной эмиссии, для случая однократного рассеяния. Под влиянием рентгеновских фотонов $h\nu$ из образца выбиваются фотоэлектроны. В процессе движения к энергоанализатору фотоэлектроны внутри материала подвергаются как упругому рассеянию, которое может быть представлено в приближениях плоской или сферической волны, так и неупругому рассеянию, которое определяется средней длиной свободного пробега между неупругими актами соударения λ_{in} . Согласно уравнению фотоэффекта, энергия поглощенного фотона расходуется на преодоление связи между ядром и электроном, на совершение работы выхода фотоэлектрона из материала, а также на придание ему кинетической энергии E_{kin} . Фотоэлектроны с различной кинетической энергией попадают в телесный угол Ω_0 энергоанализатора, где они разделяются по энергии и далее попадают в детектор. В результате формируется рентгеновский фотоэлектронный спектр, отображающий зависимость интенсивности сигнала от кинетической энергии

фотоэлектронов. Для удобства интерпретации спектров кинетическая энергия обычно пересчитывается в энергию связи.

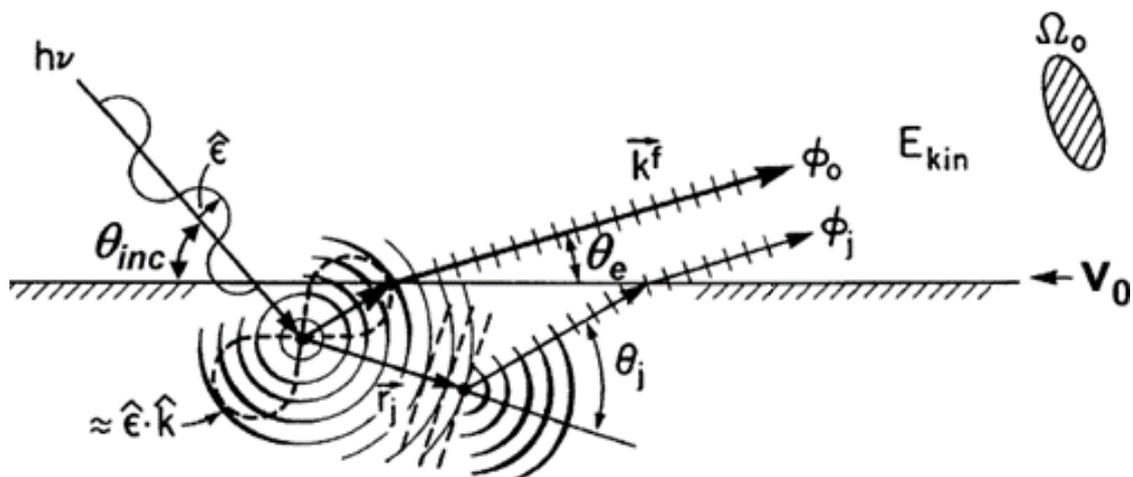


Рисунок 1.12. Иллюстрация основных физических процессов, происходящих при рентгеновской фотоэлектронной эмиссии, для случая однократного рассеяния. $h\nu$ – энергия рентгеновских фотонов; $\hat{\epsilon}$ – вектор поляризации; θ_{inc} – угол падения излучения; k_f – волновой вектор вылетевших фотоэлектронов; $\hat{\epsilon} \cdot \hat{k}$ – матричный элемент (s-эмиссия, приближение прямого рассеяния фотоэлектронов); r_j – положение j-го рассеивателя; θ_j – угол рассеяния фотоэлектрона; θ_e – угол визирования; Ω_o – телесный угол визирования; E_{kin} – кинетическая энергия фотоэлектронов; ϕ_o и ϕ_j – потоки фотоэлектронов; V_o – внутренний потенциал [102]

Глубина, с которой испускаются характерные электроны, определяется величиной λ_{in} , так как именно из этой области происходит эмиссия не менее 95% всех фотоэлектронов, формирующих аналитический сигнал, и обычно составляет $(3 \div 5)\lambda_{in}$. Средняя длина свободного пробега между неупругими актами соударения зависит от типа материала, его химического состава и кинетической энергии фотоэлектронов. Для фотоэлектронов с кинетической энергией в диапазоне от 100 до 1000 эВ длина свободного пробега для различных материалов находится в пределах 2-3 нм [103]. Следовательно, данный метод анализа обладает высокой поверхностной чувствительностью, что подчеркивает необходимость поддержания высокой чистоты исследуемой поверхности и строгих условий эксперимента, включая обеспечение сверхвысокого вакуума ($p \leq 10^{-6}$ Па). Технические аспекты метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии будут рассмотрены в четвертой главе, на основе примера использования высоковакуумного комплекса электронно-ионной спектроскопии Нанофаб 25.

В процессе записи экспериментального рентгеновского фотоэлектронного спектра нередко наблюдается его смещение по оси энергии связи. Чтобы обеспечить наиболее качественную интерпретацию спектра, необходимо проведение калибровки. Описание методики, применяемой для исследования окисленных пленок ниобия, представлено в четвертой главе.

В рамках элементного анализа определяется набор химических элементов, из которых состоит исследуемая мишень. Ключевым аспектом анализа является наличие у каждого химического элемента уникального набора значений энергии связи для внутренних электронных уровней. Применение рентгеновских источников Mg $K\alpha$ -источника ($h\nu = 1253.6$ эВ) дает возможность анализировать внутренние уровни атомов вплоть до электронной оболочки Nb 3s, обеспечивая достаточную энергию для ионизации электронных уровней всех элементов периодической системы [104]. Это особенно ценно, поскольку большинство элементов могут быть определены по нескольким электронным состояниям, что значительно упрощает процесс анализа. В процессе элементного анализа осуществляется идентификация элементов путем сравнения энергий связи соответствующих серий линий с эталонными спектрами из литературных источников [105, 106].

Наиболее популярный подход определения относительных атомных концентраций элементов в анализируемом образце основывается на предположении об однородности мишени по всей глубине анализа. Для увеличения точности определения этих концентраций выбираются наиболее близко расположенные электронные уровни различных атомов, идентифицированных на предыдущем этапе анализа. В процессе анализа рассчитываются интенсивности линий химических элементов, на основе которых рассчитываются их относительные атомные концентрации согласно формуле:

$$c_i = \frac{I_i / f_i}{\sum_k I_k / f_k},$$

где n – атомная концентрация элемента, соответствующая линии интенсивности I_i ; f_i – относительный фактор чувствительности i -го элемента, зависящий от химической природы вещества, определяемый выражением $f_i = \sigma_i / \sigma_{C1s}$; σ_i и σ_{C1s} – дифференциальные сечения i -го элемента и углерода по линии 1s соответственно [107].

Преимущество данного подхода заключается в определении концентраций без необходимости сравнения с эталонными значениями и нечувствительность к шероховатости поверхности исследуемого образца.

Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр окисленной тонкой пленки ниобия представлен на рисунке 1.13. Спектр включает в себя: основные острые пики от фотоэлектронов, испущенных из остовных и валентных уровней, которые движутся без рассеяния (цифра 1), а также их растянутые хвосты в сторону высших энергий связи (цифра 3), соответствующие фотоэлектронам, подвергшимся неупругому рассеянию; пики оже-эмиссии (цифра 2) [108]. Также присутствуют сателлитные пики (цифра 4), образующиеся при облучении поверхности не монохроматическим рентгеновским источником, чья интенсивность значительно ниже основных пиков и которые располагаются при меньших значениях энергии связи. Во вставке рисунка 1.13 представлен детальный спектр линии Nb 3d, на котором отчетливо видны два дуплетных пика, возникающие из-за спин-орбитальной *jj*-связи [109].

Присутствие в образце различных химических соединений, в которых один и тот же элемент находится в разных зарядовых состояниях, приводит к возникновению химического сдвига на соответствующей фотоэлектронной линии [110]. Величина химического сдвига может достигать нескольких электронвольт и для конкретного атома зависит от степени его окисления, ближайшего окружения и т.д.

Наглядная схема на рисунке 1.14 иллюстрирует процесс возникновения химического сдвига на примере формирования химической связи между металлом и неметаллом. Эта связь образуется в результате перехода электронов от металла к неметаллу, что ведет к заполнению пустых внешних электронных оболочек неметалла. В результате такой потери электронов в металле, оставшиеся на его внешней оболочке электроны начинают притягиваться сильнее к ядру, что увеличивает энергию связывания и вызывает смещение энергии связи в сторону больших значений. При более сильном окислении металла наблюдается увеличение величины химического сдвига [111]. Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что для одного и того же химического соединения, например, пентаоксида ниобия, может быть зафиксировано несколько значений энергии связи [89]. Для оценки энергии химических сдвигов применяют различные приближения или используют квантово-механические расчеты.

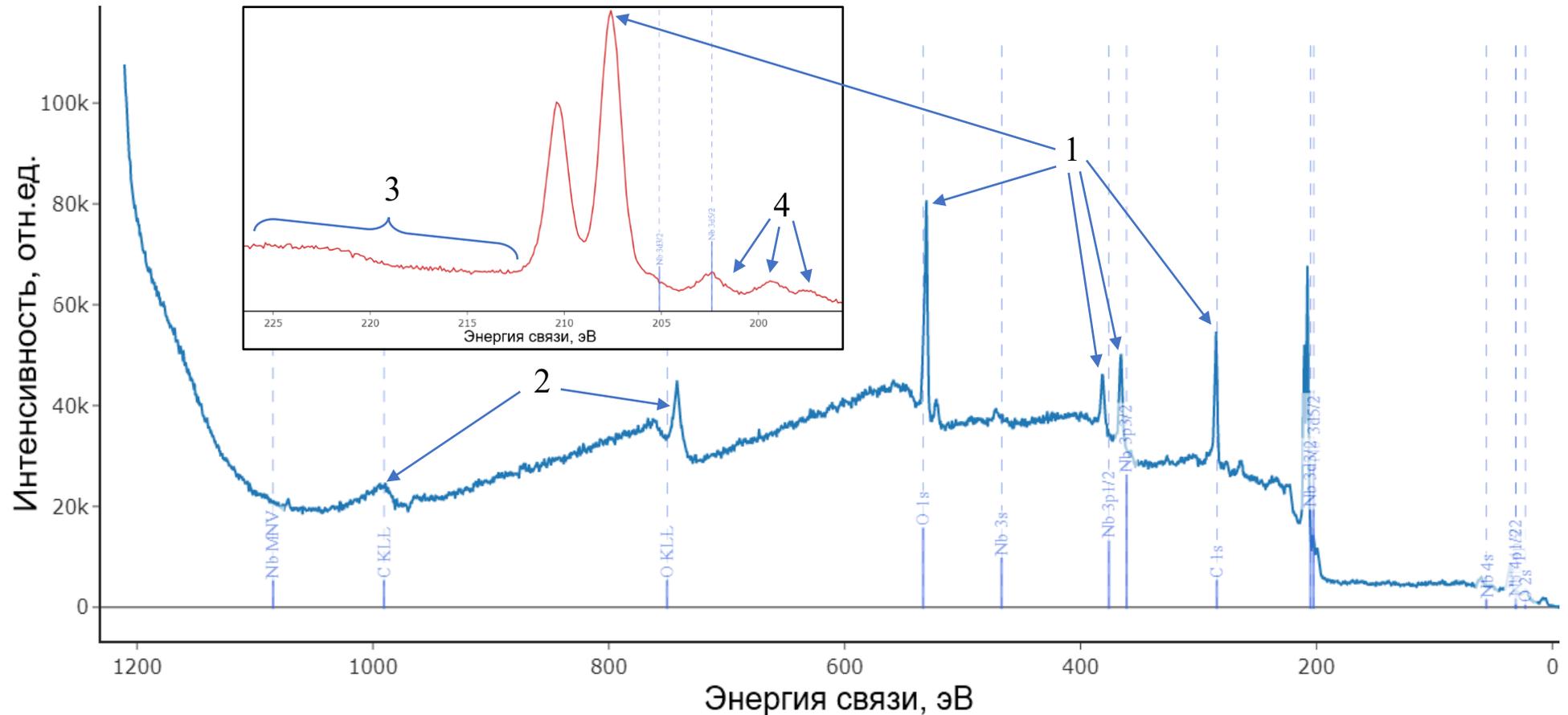


Рисунок 1.13. Рентгеновский фотоэлектронный спектр окисленной тонкой пленки ниобия. Сплошной линией показаны экспериментальные данные, вертикальные прямые построены по справочным данным [105] для идентифицированных химических элементов. Пики имеют следующее обозначение: 1 – фотоэлектроны из остовных и валентных уровней; 2 – оже-пики; 3 – фотоэлектроны, претерпевшие неупругое рассеяние; 4 – сателлитные пики. Во вставке дополнительно представлен детальный спектр линии Nb 3d. Спектры получены с использованием программного комплекса XPS.MPEI [A6]

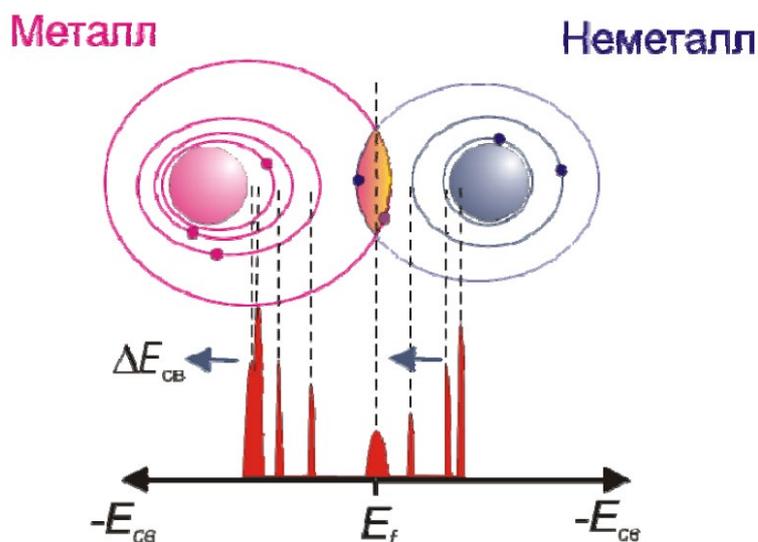


Рисунок 1.14. Схема, иллюстрирующая процесс возникновения химического сдвига на примере формирования химической связи между металлом и неметаллом [111]

Химический фазовый анализ заключается в определении энергии химического сдвига пика и сопоставлении ее с соответствующим химическим соединением. В процессе декомпозиции рентгеновской фотоэлектронной линии на парциальные составляющие важно учитывать, что ширина пика обусловлена не только естественной шириной линии, но и шириной линии рентгеновского источника фотонов, а также уширением, вносимым энергоанализатором. При рассмотрении 3d электронных оболочек необходимо отметить, что все пики обладают дуплетной структурой, что приводит к их взаимному наложению.

Выбор метода описания линии фона, учитывающего неупругое рассеяние фотоэлектронов, становится одним из ключевых факторов в процессе декомпозиции. Основной методической сложностью является представления экспериментального спектра несколькими наборами пиков, что требует внимательного анализа для обеспечения корректности и точности результатов.

На рисунке 1.15 представлены детальный экспериментальный спектр линии Nb 3d окисленной ультратонкой пленки ниобия толщиной 5 нм, нанесенной на кремниевую подложку, и результаты химического фазового анализа ее поверхности. Было идентифицировано 5 различных химических состояний ниобия, одно из которых Nb-SiO₂ соответствует интерфейсному слою. Расчет относительных атомных концентраций показал следующие результаты: O – 48%, Nb – 29%, C – 21%, Si – 2%.

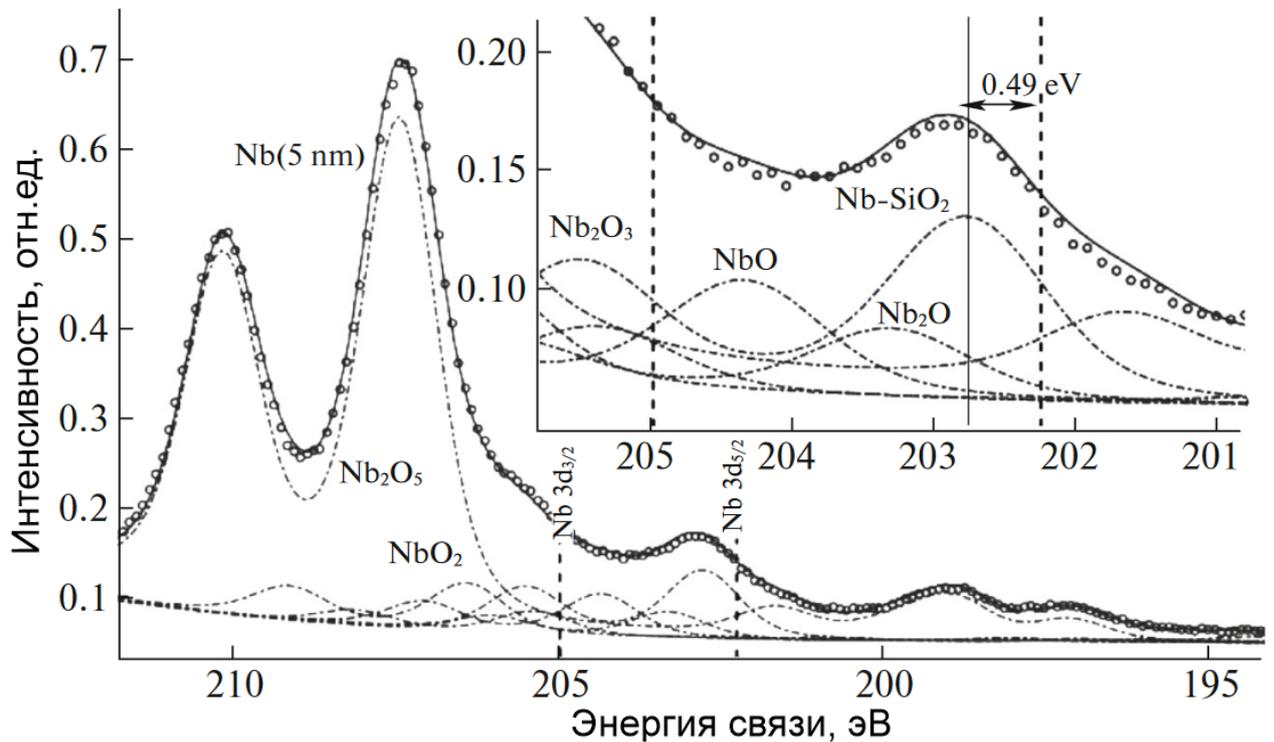


Рисунок 1.15. Детальный рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Nb 3d. Кружками показаны экспериментальные данные, сплошная линия – теоретический расчет, штрихпунктирными линиями – пики отдельно рассчитанных фаз [113]

Послойный химический фазовый анализ пленок представляет собой сложный процесс, требующий вычисления толщин каждого слоя, составленного из химических соединений, идентифицированных на предыдущем этапе, и установления последовательности их залегания. Обычно такой послойный анализ проводится на основе модели плоскопараллельных слоев, что является корректным для гладких образцов. Однако на практике мишени часто имеют шероховатую поверхность, что вносит дополнительные трудности в процесс интерпретации спектров.

В таблице 1.1 представлены результаты послойного химического фазового анализа окисленной ультратонкой пленки ниобия толщиной 5 нм [113]. Анализ выполнен с использованием модели однородных плоскопараллельных слоев многослойной мишени, при расчете не учитывались эффекты упругого рассеяния. Исследование показало, что пленка ниобия окислилась практически полностью, с оксидным слоем 4 нм и интерфейсным толщиной 1.5 нм.

Таблица 1.1. Результаты послойного химического фазового анализа окисленной ультратонкой пленки ниобия [113]

Слой	d , нм	Хим.соед.
Σ	6.2	–
4	0.7	углеводороды
3	3.3	Nb_2O_5
2	0.7	$0.35 NbO_2 + 0.17 Nb_2O_3 + 0.30 NbO + 0.18 Nb_2O$
1	1.5	$Nb-SiO_2$
Подложка	–	SiO_2/Si

Следует подчеркнуть, что рекомендации, представленные в научной литературе для проведения послойного химического фазового анализа мишеней с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ограничены. Их применение для исследования окисленных ниобиевых тонких пленок является затруднительным. Анализ доступных литературных источников указывает на то, что выбор методики вычитания фона оказывает существенное влияние на результаты анализа. При этом использование более физически обоснованного подхода способствует повышению точности. При идентификации химических соединений в составе образца часто возникают противоречия. Кроме того, на момент написания данной работы автору неизвестен универсальный подход к анализу шероховатых поверхностей. В последующих главах будет освещено применение методики послойного химического фазового анализа для исследования тонких окисленных ниобиевых пленок и ее дальнейшее развитие, в приближении плоскопараллельных слоев мишени. А также будет представлен новый подход для анализа шероховатых поверхностей.

1.6. Основные выводы и постановка задачи

Металл-оксидные тонкие пленки играют важную роль в развитии нанoeлектронных устройств, в том числе мемристоров, функциональность которых зависит от химического состава, количества и толщины оксидных слоев, очередности их следования, а также от степени наноразмерной шероховатости поверхности. Исследования показывают, что неоднородные многослойные наноструктурированные пленки с различным химическим составом обладают наилучшим мемристивным эффектом. Особое место занимают окисленные ниобиевые пленки, которые благодаря

многообразие соединений ниобия с кислородом, обладают уникальными физико-химическими свойствами. Поэтому важной задачей для создания мемристивных структур, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками, является формирование неоднородных многослойных наноструктурированных металл-оксидных пленок при непосредственном контроле их послойного химического состава с субнанометровым разрешением.

Облучение поверхности ионами аргона представляет собой перспективный метод для модификации химического фазового состава тонких пленок, который позволяет получать необходимые структуры с высокой степенью повторяемости условий эксперимента. Однако, несмотря на обширные экспериментальные данные, в литературе представлены результаты модификации поверхности ионами с большими энергиями, которые приводят к значительной деградации поверхности.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия оказывается наиболее информативным методом химического анализа ультратонких металл-оксидных пленок, используемых в мемристивных устройствах. Этот метод широко применяется как для химического элементного анализа, позволяя выявлять присутствие различных химических элементов в пленке, так и для количественного анализа, то есть определения их атомных относительных концентраций.

Применение РФЭС для определения фазового состава и послойного фазового профиля тонких пленок приводит к ряду сложностей, связанных с выбором методов вычитания фона, декомпозиции спектральных линий на парциальные пики и расчета толщин слоев. Выбранный подход напрямую определяет качество и надежность результатов анализа. В научной литературе представлены рекомендации по послойному химическому фазовому анализу окисленных пленок ниобия, однако они не дают исчерпывающей информации о том, как корректно провести данный анализ. Кроме того, существующие подходы ограничены в своей применимости к изучению шероховатых поверхностей. Это указывает на необходимость в усовершенствовании существующих и разработки новых методических подходов послойного химического фазового анализа тонких металл-оксидных пленок.

2. РАЗВИТИЕ МЕТОДА ПОСЛОЙНОГО ХИМИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ТОНКИХ ПЛЕНОК В МОДЕЛИ ПЛОСКОПАРАЛЛЕЛЬНЫХ СЛОЕВ

Глава посвящена развитию послойного химического фазового анализа многокомпонентных тонких металл-оксидных пленок с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением.

В данной главе представлены особенности применения и развития метода анализа [1], который состоит из методов: вычитания фона многократно неупругорассеянных фотоэлектронов; деконволюции спектральной фотоэлектронной линии; определения послойного профиля; определения толщин оксидных слоев.

Основные результаты, описываемые в этой главе представлены в работах [A1, A2, A3, A5-A10, A12, A13] из списка публикаций по теме диссертации.

2.1. Вычитание фона неупругорассеянных фотоэлектронов

Существуют различные подходы вычитания фона неупругорассеянных фотоэлектронов. Чаще всего применяются методы Ширли (Shirley) [114] (65.400 упоминаний в Академии Google по запросу «background Shirley XPS») и Тоугарда (Tougaard) [115] (5.070 упоминаний по запросу «background Tougaard XPS»). Эти подходы позволяют по относительно простым алгоритмам выполнить расчет. Метод Ширли базируется исключительно на математических принципах и не учитывает особенности неупругого рассеяния электронов в твердых телах, что делает точность его расчетов непредсказуемой.

Метод Тоугарда основывается на упрощенном решении задачи многократного неупругого рассеяния электронов внутри твердого тела в предположении, что дифференциальное сечение неупругого рассеяния электронов не изменяется с глубиной [116]. Точность расчета в значительной степени зависит от правильности выбора параметров дифференциального сечения неупругого рассеяния. В работе [117] для вычитания фона от многослойной мишени измеренный спектр разбивается на парциальные спектры от каждого слоя с дальнейшим применением метода Тоугарда. Несмотря на его применение, данный подход содержит неточности, обусловленные игнорированием различия между неупругим рассеянием в объеме материала и на его поверхности.

Под неупругим рассеянием подразумевается процесс, когда фотоэлектрон взаимодействует с другими электронами внутри твердого тела, вызывая значительные потери энергии по сравнению с энергетическими потерями при упругих столкновениях. Ответ электронной подсистемы твердого тела на энергетическое воздействие, обусловленное энергией входящих электронов, осуществляется через разнообразные пути возбуждения, включая коллективные плазменные колебания, ионизацию внутренних оболочек, а также собственные и меж-или внутризонные переходы. Вычисление функции энергетических потерь при однократном неупругом рассеянии $x(\Delta)$ возможно с использованием метода комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\Delta, q)$ (q и Δ — обозначают импульс и энергию, передаваемые системе) [118]:

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

где λ — средняя длина свободного пробега между неупругими актами соударения фотоэлектронов. Безразмерный параметр $\operatorname{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\Delta, q)} \right)$ в формуле обычно называют функцией потерь энергии (energy loss function, ELF). Пределы интегрирования, определяемые как начальной энергией E_0 , так и потерей энергии Δ , обусловлены законами сохранения энергии и импульса [119, 120]:

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

Один из популярных подходов к описанию $\varepsilon(\Delta, q)$ основывается на статистической модели электронного газа, известной как модель Друде–Линдхарда. В рамках этого подхода мнимая часть обратной диэлектрической функции $\operatorname{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\Delta, q)} \right)$ может быть представлена в следующем виде [121]:

$$\operatorname{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\Delta, q)} \right) = \sum_i C_i \frac{\Delta \gamma_i E_{pi}^2}{\left(\Delta^2 - \left(E_{pi} + \frac{\alpha q^2}{2m_e} \right)^2 \right)^2 + \Delta^2 \gamma_i^2}, \quad (3)$$

где E_p — энергия плазменных колебаний; γ — энергетическая ширина затухания возбуждения, которая обратно пропорциональна времени его жизни; α — постоянный параметр (для металлов равен 1; для диэлектриков — 0); C — весовой коэффициент; индекс i относится к особым областям материала с отличающимися плотностями электронного газа. Таким образом, присутствие множества энергий

плазменных колебаний (i) может быть объяснено их возникновением в слое в процессе рассеяния фотоэлектронов в неоднородной среде.

Фон $B(E)$ в области энергий от E_{\min} до E_{\max} для спектральной линии от мишени с учетом различия неупругих потерь энергии в объеме и на поверхности в слое будем искать по формуле:

$$B(E) = \int_E^{E_{\max}} \Phi(E - E') J^*(E') dE'. \quad (4)$$

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 $\Phi(\Delta)$ — функция неупругих потерь энергии Δ .

В работе [122] представлен метод вычитания фона, учитывающий многократное неупругое рассеяние на поверхности и в объеме полубесконечной среды. Вводятся $x_b(\Delta)$ — функция однократных неупругих потерь энергии Δ в объеме слоя (ортонормированное дифференциальное сечение неупругого рассеяния), которая характеризует плотность вероятности потерять энергию при однократном неупругом рассеянии, и $x_s(\Delta)$ — функция соответствует однократным неупругим потерям энергии Δ на поверхности слоя.

$$\Phi(\Delta) = x_b(\Delta) + L_{sb}(\Delta), \quad (5)$$

$$L_{sb}(\Delta) = L_s(\Delta) - \int_0^{\Delta} L_s(\Delta - \varepsilon) x_b(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (6)$$

где $L_{sb}(\Delta)$ — функция, описывающая неупругое рассеяние в приповерхностных слоях $L_s(\Delta)$ и корреляцию неупругого рассеяния в объеме и на поверхности $\int_0^{\Delta} \dots$

$$L_s(\Delta) \approx \sum_{n=1}^N (-1)^{n+1} \frac{SEP^n}{n!} y_n(\Delta), \quad (7)$$

где N представляет максимально рассматриваемое число неупругих рассеяний, SEP — параметр поверхностного возбуждения слоя, который зависит от энергии фотоэлектрона, состава поверхности и ее состояния, $y_n(\Delta)$ — кратные ортонормированные дифференциальные сечения неупругого рассеяния. При этом $y_1(\Delta) = x_s(\Delta)$ и $y_n(\Delta) = \int_0^{\Delta} y_{n-1}(\Delta - \varepsilon) y_1(\varepsilon) d\varepsilon$.

По аналогии с выражением (3) предлагается функцию неупругих потерь энергии фотоэлектронов в объеме и на поверхности неоднородного слоя описывать с помощью нескольких параметров [119, 123]: два из них относятся к потерям энергии на возбуждение колебаний плазмы в объеме слоя и две – на поверхности слоя. Потери энергии фотоэлектронов на поверхности слоя определяются двумя параметрами и задаются выражением:

$$x_s(\Delta) = a x(\Delta, \varepsilon_{pl\pi}, \gamma_\pi) + (1 - a) x(\Delta, \varepsilon_{pl s}, \gamma_s), \quad (8)$$

где $a = SEP_\pi/SEP$, ε_{pl} – энергия пламенных колебаний, γ – ширина пика пламенных колебаний, индекс « $pl \pi$ » относится к потерям энергии фотоэлектронов на возбуждение пламенных колебаний π связанных электронов.

Потери энергии фотоэлектронов в объеме слоя определяются двумя параметрами и могут быть найдены из выражения:

$$x_b(\Delta) = a x(\Delta, \varepsilon_{pl1}, \gamma_1) + (1 - a) x(\Delta, \varepsilon_{pl2}, \gamma_2), \quad (9)$$

Если в формуле (5) параметр поверхностного возбуждения слоя SEP принять равным нулю и рассматривать только потери энергии фотоэлектронов на возбуждение пламенных колебаний в объеме полубесконечного слоя, то результатом будет трехпараметрическая формула Тоугарда для вычисления фона [124]:

$$\Phi(\Delta) = x_b(\Delta) = A \frac{\Delta}{(C - \Delta^2)^2 + D\Delta^2}, \quad (10)$$

где A , C и D — подгоночные параметры.

Результаты расчета нормированного дифференциального сечения неупругого рассеяния фотоэлектронов в окисленной пленке ниобия представлены на рисунке 2.1. Сплошной линией показана группа пиков, относящихся к объемным плазмонам, штриховой – к поверхностным.

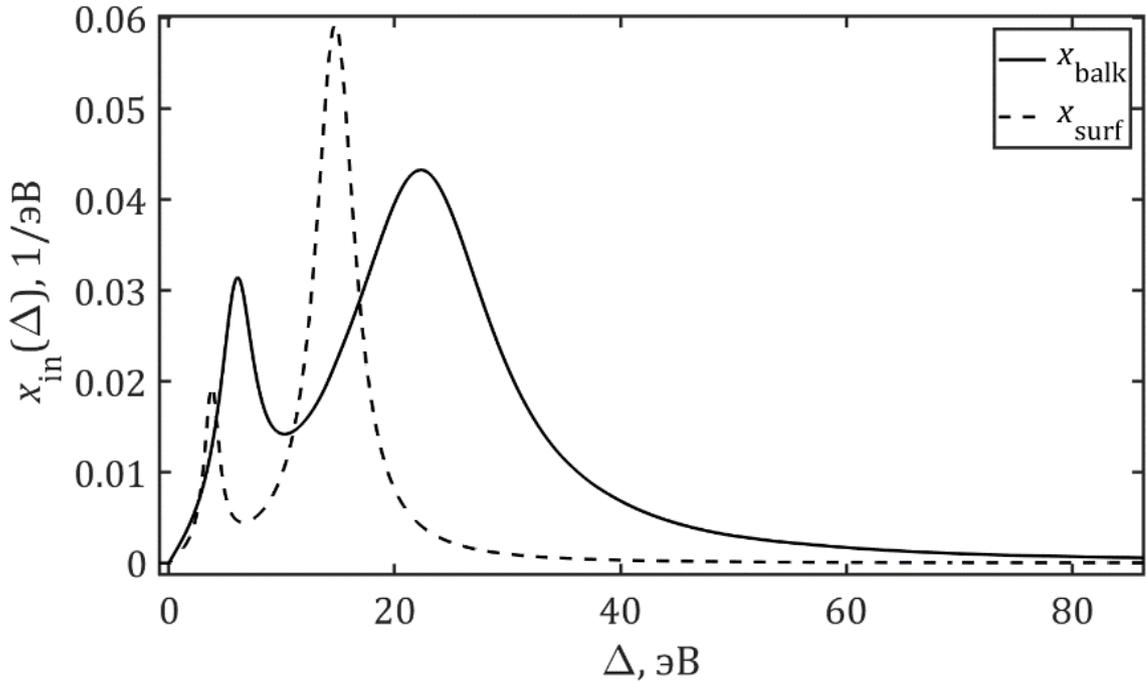


Рисунок 2.1. Нормированное дифференциальное сечение неупругого рассеяния фотоэлектронов в окисленной пленке ниобия

Результаты расчета линий фона по методам [114, 115] и усовершенствованного метода [122] для окисленной пленки ниобия приведены на рисунке 2.2. Кружками показаны экспериментальные данные; штрихпунктирной линией показаны результаты расчета линии фона по методу Ширли, пунктирной – по методу Туогорда, штриховой – по усовершенствованному методу Лубенченко [122]. Качество описания экспериментальных спектров оценивалось с помощью коэффициента детерминации. Также сравнивались значения толщин пентаоксидного слоя Nb_2O_5 . Расчет фона по усовершенствованному методу позволяет описать экспериментальный рентгеновский фотоэлектронный с высокой точностью (относительная погрешность составляет до 0.18%). Использование метода Ширли в широком диапазоне неупругих потерь энергии фотоэлектронов затруднительно, а в узком диапазоне точность описания невысокая, и значение толщины слоя оказывается завышенным, примерно на 10-15%. Таким образом, для получения более качественных результатов анализа необходимо учитывать различия механизмов потерь энергии фотоэлектронов в объеме слоя и на его поверхности.

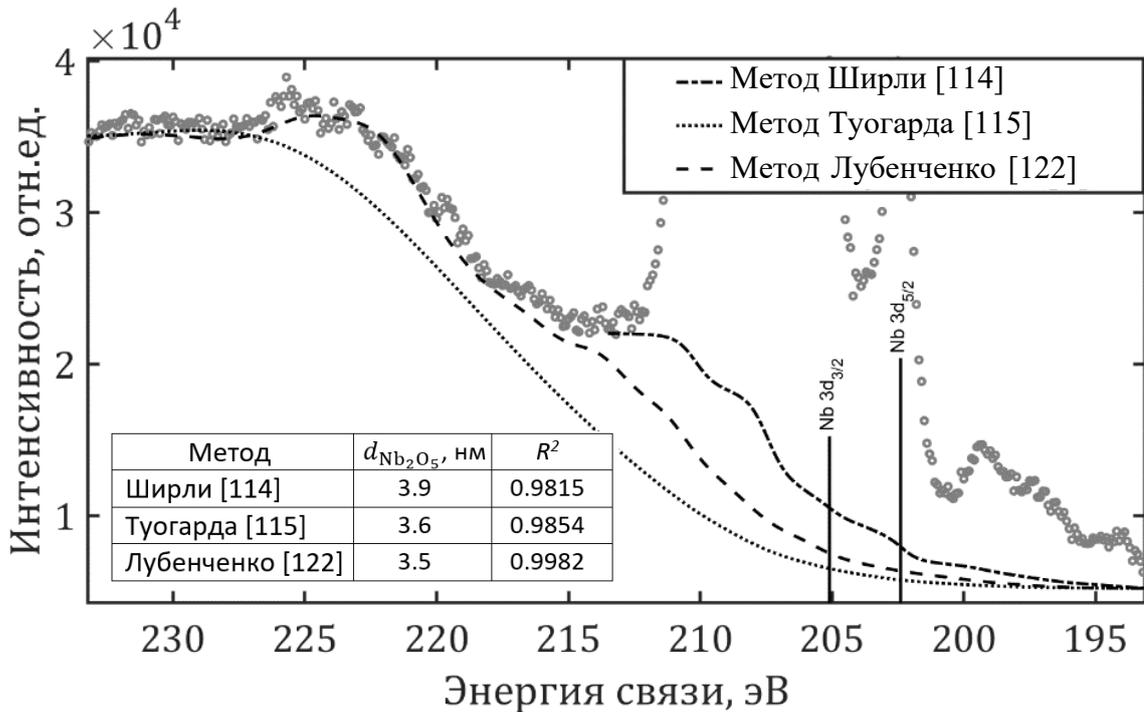


Рисунок 2.2. Линии фона, рассчитанные по разным методам [114, 115] и усовершенствованного метода [122], для окисленной пленки ниобия линии Nb 3d.

Во вставке приведены значения коэффициентов детерминации и результаты расчета толщин пентаоксидного слоя Nb_2O_5

2.2. Деконволюция рентгеновской фотоэлектронной спектральной линии

Для деконволюции рентгеновской фотоэлектронной спектральной линии, то есть разложения на парциальные пики, необходимо определить форму ее профиля. В рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии измеряемый сигнал создается потоком фотоэлектронов, испущенных из образца и проходящих через измерительный комплекс, который состоит из энергоанализатора и детектора. Этот многоэтапный процесс приводит к изменению начального сигнала. Для учета этих изменений необходимо знание:

- аппаратной функции измерительной системы $f_{\text{ms}}(E, w_{\text{ms}})$ (E — кинетическая энергия фотоэлектрона, w_{ms} — аппаратное уширение, связанное с измерительной системой);
- аппаратной функции рентгеновской пушки $f_g(E, w_g, \Delta E_{\text{sat}}, \alpha_{\text{sat}})$ (w_g — аппаратное уширение, связанное с рентгеновской пушкой, ΔE_{sat} — энергия смещения сателлитных пиков, α_{sat} — относительные интенсивности сателлитных пиков);

- функции первичной фотоэлектронной эмиссии $f_e(E, w_n, E_{so}, \alpha, \Delta E_{cs})$, учитывающей 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).

Общий профиль спектральной линии в энергетическом диапазоне от E_{min} до E_{max} определяется выражением:

$$P(E) = \int_E^{E_{max}} \int_{E'}^E f_g(E - E', w_g, \Delta E_{sat}, \alpha_{sat}) f_e(E' - E'', w_n, E_{so}, \alpha, \Delta E_{cs}) f_{ms}(E'', w_{ms}) dE' \quad (11)$$

Аппаратные функции измерительной системы $f_{ms}(\dots)$ и рентгеновской пушки $f_g(\dots)$ описываются функцией Гаусса. Аппаратное уширение энергоанализатора SPECS Phoibos 225 в режиме постоянной области анализа (Fixed Analyzer Transmission, FAT) для энергии замедления в линзе энергоанализатора $E_{pass} = 20$ эВ составляет 0.32 эВ. Количество спутанных пиков и их параметры зависят от рентгеновской пушки и могут быть определены из анализа экспериментальных рентгеновских фотоэлектронных спектров от химически чистых мишеней (обычно используют образцы серебра или золота). Аппаратное уширение рентгеновской пушки SPECS X-ray Source XR 50 для магниевого анода с энергией 1253.6 эВ составляет 0.7 эВ.

Профиль линии первичной эмиссии фотоэлектронов, излучаемых атомами в одинаковом химическом состоянии, наиболее часто аппроксимируют функцией Лоренца. Однако из-за фотоионизации может возникать асимметричная форма этой линии. Явление фотоионизации сопровождается многоэлектронными эффектами в определенных материалах, например, в простых и благородных металлах, где фотоэлектроны теряют энергию по-разному. Для описания формы основного уровня с естественной шириной w_n используется свертка функции Лоренца с сингулярной функцией, для которой Дониак и Шуньич предложили приближенное выражение [125]. Фотоэлектронные пики, образованные электронами из p -, d -, f -... оболочек, из-за спин-орбитального взаимодействия формируют дуплетные структуры. Причем дуплетные пики связаны энергией спин-орбитального взаимодействия E_{so} (для

эффектов применяется базисный набор ZORA-def2-TZVP, а также для улучшенного описания ядерно-электронного взаимодействия используется вспомогательный базис SARC/J. Рассматриваются различные химические фазы с разными конфигурациями решеток и их параметрами [40, 131]. Моделирование различных решеток проведено с использованием программного обеспечения Avogadro [132]. Анализ подобных исследований [130, 133, 134, 135, 136, 137], посвященных различным соединениям, показывает трудности расчета энергии связи фотоэлектронов. В связи с этим энергия связи фотоэлектронов для различных молекулярных орбиталей рассчитывается в приближении теоремы Кумпанса [138, 139]. Рассматриваются не абсолютные значения энергии связи, а вычисляются энергии химического сдвига соединений относительно металлического ниобия:

$$\Delta E_{CS}^K = E_{BE}^K - E_{BE}^{Nb}, \quad (12)$$

где E_{BE}^K – энергия связи K -ой фазы оксида ниобия, E_{BE}^{Nb} – энергия связи металлического ниобия.

В результате расчетов получено, что энергия связи зависит типа кристаллической решетки и для соединения Nb_2O_5 составляет $E_{CB} = 207.4 \div 207.9$ эВ.

Таким образом, профиль рентгеновской фотоэлектронной спектральной линии будет описываться общим профилем спектральной линии и фоном:

$$S(E) = \sum_{i=1}^L P_i(E) + B(E), \quad (13)$$

где L – идентифицированное количество фаз оксидов ниобия в спектральной линии.

Следует отметить, что процедура деконволюции рентгеновской фотоэлектронной спектральной линии относится к классу некорректных задач математической физики, то есть один и тот же спектр можно описать набором различных функций. Для решение этой проблемы предлагается следующий алгоритм.

В области нерассеянных фотоэлектронов (в диапазоне энергий связи от 193 до 211 эВ, рисунок 2.4) выполняется разложение спектральной линии на парциальные пики с учетом описанных выше особенностей, при этом фон вычитается по формуле (4). На этом этапе деконволюции определяются интенсивности и энергии связи групп оксидных пиков, относящихся к различным фазам. Количество подбираемых групп пиков определяется из условия наилучшего описания экспериментального

рентгеновского фотоэлектронного спектра. Подбор параметров линии выполняется с помощью аппроксимационного алгоритма Левенберга-Марквардта, который представляет собой комбинацию методов Ньютона и градиентного спуска. В случае неудовлетворительного описания экспериментального спектра добавляются нестехиометрические фазы оксидов с дробными степенями окисления ниобия. Если дополнительное включение группы пиков, соответствующих одной фазе, не приводит к значительному повышению коэффициента детерминации, то можно считать, что количество идентифицированных фаз является достаточным.

После успешной декомпозиции спектральной линии в узком диапазоне энергий связи вышеописанная процедура применяется к рентгеновским фотоэлектронным спектрам, записанным под другими углами зондирования. Отметим, что сначала проводится декомпозиция выбранной линии спектра, записанного под нормальным углом визирования, то есть для случая с максимальной глубиной зондирования. Каждое последующее разложение спектра основывается на результатах предыдущего. Причем подбираются только значения относительных интенсивностей парциальных пиков, а все остальные параметры остаются неизменными.

В случае неудачного описания спектра корректируется количество групп оксидных пиков, описывающих экспериментальный спектр. Как правило, с увеличением угла визирования (и соответственно с уменьшением глубины зондирования), измеренного от нормали к поверхности мишени, количество групп может только сокращаться. Если полученные результаты разложения значительно отличаются друг от друга или описание экспериментального спектра оказывается неудовлетворительным хотя бы для одного угла визирования, то вся процедура выполняется заново.

На следующем этапе декомпозиции ранее проанализированная область спектра расширяется до значений потерь энергии фотоэлектронов $\Delta = 30 \div 40$ эВ (в диапазоне энергий связи от 211 до 230 эВ, рисунок 2.5). Производится подбор параметров пиков плазменных колебаний (энергия и ширина). При необходимости для более точного описания экспериментального спектра незначительно корректируются относительные интенсивности групп оксидных пиков. Такой многоэтапный процесс деконволюции расширенного диапазона по энергии связи спектра, охватывающего как нерассеянные фотоэлектроны, так и фотоэлектроны, испытавшие многократное неупругое рассеяние, позволяет получить надежные результаты анализа. Благодаря

такому подходу достигается высокая точность в описании экспериментального спектра, при этом максимальная относительная погрешность не превышает 1%. Для повышения достоверности результаты анализа спектров, полученных при различных углах визирования, сопоставляются между собой.

На рисунке 2.4 представлены рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Nb 3d окисленной пленки ниобия после ионного воздействия при нормальном угле зондирования и результаты его деконволюции. В результате анализа идентифицировано 8 различных химических фаз, которые наилучшим образом описывают экспериментальный рентгеновский фотоэлектронный спектр. Индекс «x», стоящий перед химическим соединением, указывает на другую кристаллическую структуру фазы. Обнаружена нестехиометрическая фаза оксида ниобия, которой соответствует степень окисления ниобия +4.1.

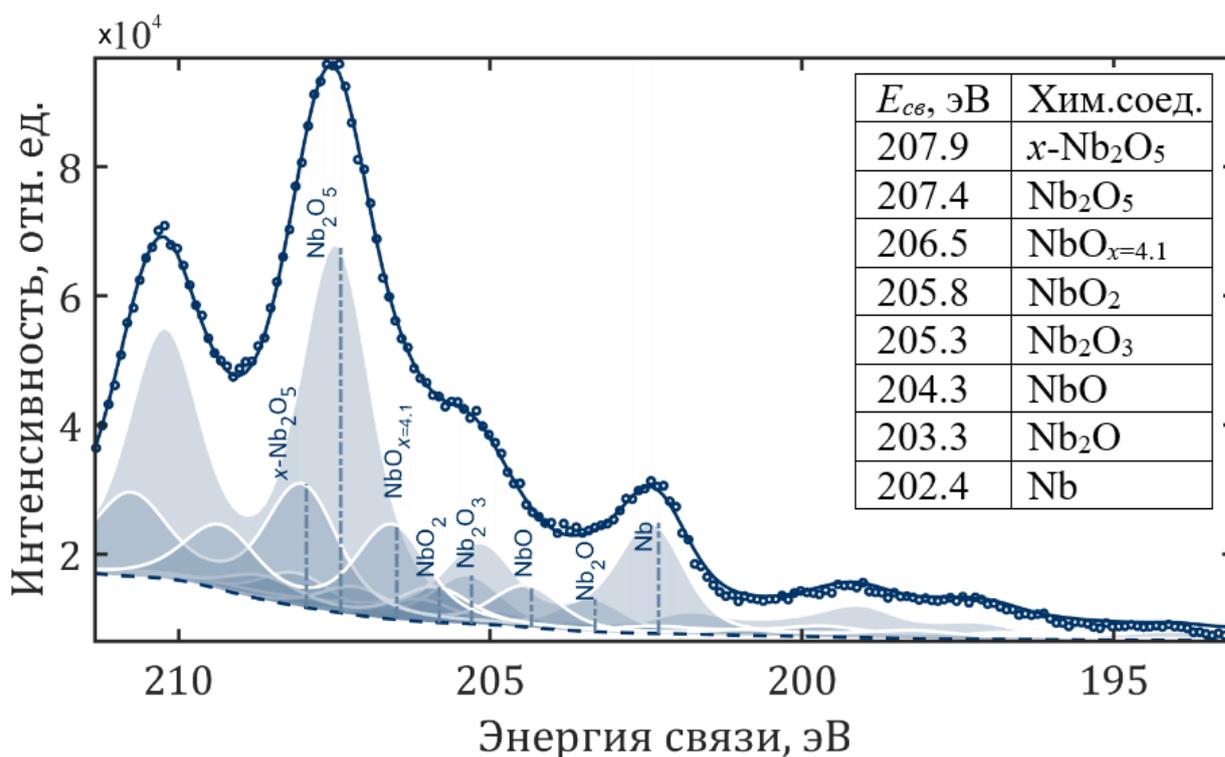


Рисунок 2.4. Рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Nb 3d окисленной пленки ниобия после ионного воздействия при нормальном угле зондирования в диапазоне энергий связи от 193 до 211 эВ и результаты его деконволюции. Кругами показаны экспериментальные данные, сплошной линией – результаты расчета

На рисунке 2.5 представлен рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Nb 3d окисленной пленки ниобия после ионного воздействия при нормальном угле

зондирования в диапазоне энергий связи от 211 до 230 эВ. Кругами показаны экспериментальные данные, сплошной линией – результаты расчета, штриховой линией – линия фона.

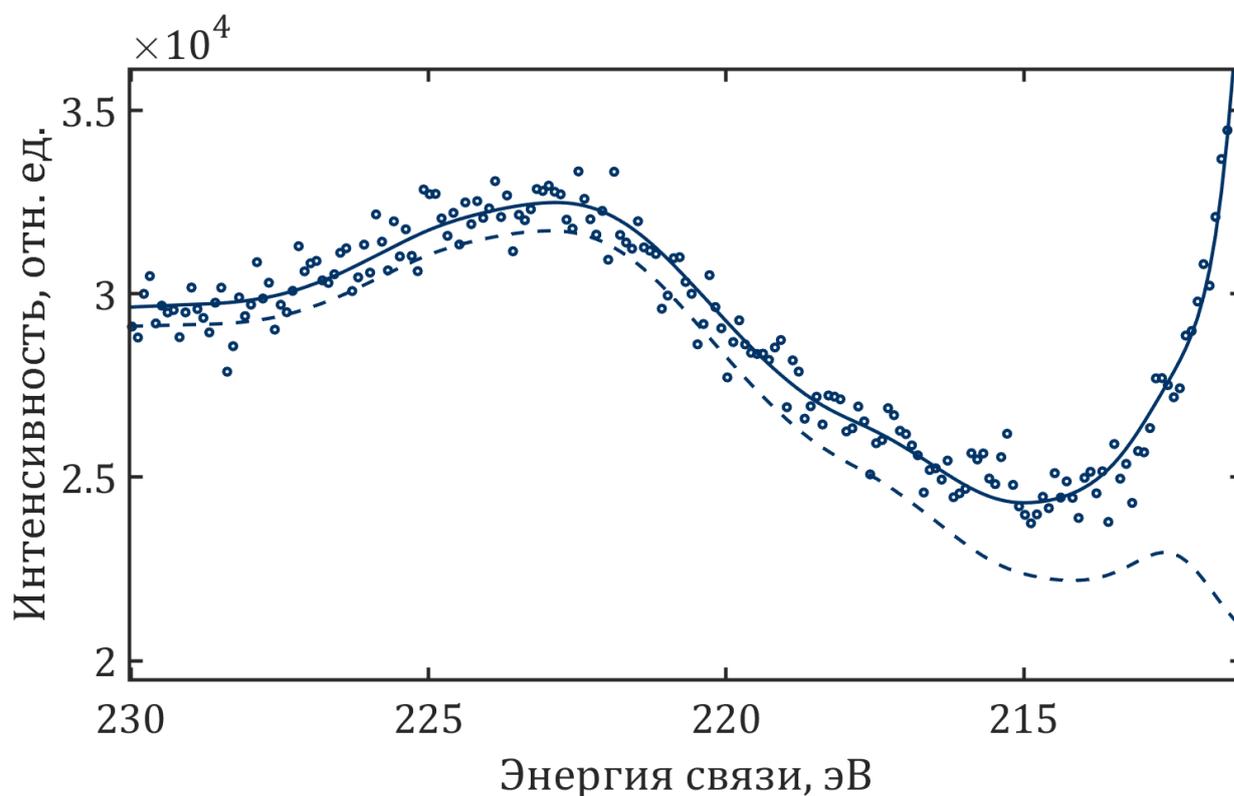


Рисунок 2.5. Рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Nb 3d окисленной пленки ниобия после ионного воздействия при нормальном угле зондирования в диапазоне энергий связи от 211 до 230 эВ. Кругами показаны экспериментальные данные, сплошной линией – результаты расчета, штриховой линией – линия фона

2.3. Восстановление послойного профиля мишени

Восстановление послойного профиля мишени является сложным процессом, который базируется на расчете толщин слоев и определении фазового профиля (идентификация распределения химических связей по глубине мишени, то есть определение очередности залегания слоев).

Более ранние исследования металлических тонких пленок показывают валидность модели мишени, которая представляет собой систему с плоскопараллельными слоями [140]. В основе этой модели лежит предположение, что мишень состоит из нескольких слоев, каждый из которых является однородным и может быть многофазным. Такой подход можно обосновать тем, что в РФЭС детектируется сигнал с области мишени, размер которой значительно превышает глубину зондирования.

Это означает, что получаемый сигнал является, по сути, усредненным значением по всей измеряемой площади. Любые неоднородности в пределах одного слоя, будь то наночастицы, островки или межслоевые шероховатости, усредняются по слою. В случае, когда эти структурные особенности обладают различным химическим составом и при анализе включаются в один слой, степень неоднородности этого слоя можно оценить по относительным концентрациям фаз.

Для расчета толщин слоев применяют различные подходы. В исследовании [141] описывается методика расчета толщины оксидного слоя на основе модели двухслойной однородной мишени. Этот подход позволяет измерять максимальную толщину оксида алюминия в пределах примерно 75-85 Å с относительной погрешностью 10-20%, используя источник рентгеновских лучей с магниевым анодом. В работе также предложены рекомендации по адаптации метода для определения толщин оксидных слоев других металлов. Для этого предлагается подставлять в расчетные формулы соответствующие значения средних длин свободного пробега фотоэлектронов между неупругими актами столкновениями и атомной концентрации. Однако реальная поверхность мишени является многослойной, что необходимо учитывать при расчетах.

Другой подход определения толщин слоев основан на решении системы нелинейных уравнений [142]. Применяя его, авторы идентифицировали поверхностные слои, состоящие из MeO_x , OH^- и H_2O , и рассчитали их толщины. Отмечено, что при анализе многослойных пленок этот подход приводит к нестабильным решениям.

В работе [143] для расчета толщины оксидного слоя приводится простое уравнение, включающее три параметра: L – длина затухания фотоэлектронов в оксиде кремния; R_0 – константа, равная отношению интенсивностей пиков линии Si 2p от полубесконечных слоев SiO_2 и чистого кремния; R_{expt} – отношение интенсивностей пиков линии Si 2p от слоев SiO_2 и Si, определяемое из эксперимента. Основной источник неопределенности в описанном подходе заключается в значении константы R_0 , которое может варьироваться в зависимости от условий проведения эксперимента. В данном случае относительная погрешность расчета толщин может достигать 50%. Для корректного учета субоксидных слоев Si_2O_x в структуре многослойной мишени в работе [144] предлагается уравнение [143] записывать отдельно для

каждого слоя. Значения $L_{\text{Si}_2\text{O}_x}$ и $R_{\text{Si}_2\text{O}_x}$ определяются через линейную интерполяцию между соответствующими значениями для SiO_2 и Si в зависимости от значения x .

В исследовании [145] предложено усовершенствование подхода, изначально представленного в работе [144]. Для определения истинной толщины ультратонких слоев оксида кремния авторы предлагают пересчитывать полученную толщину с помощью калибровочного линейного уравнения [146]. Коэффициент наклона и свободный член уравнения определяются с использованием метода нулевого смещения (zero-offset method, ZOM) в сочетании с методом, основанным на отслеживании единиц длины (length-unit traceable method, LTM).

В исследовании [147] предложен подход, схожий с ранее описанным в [143], для определения толщин оксидных слоев. В этом подходе в уравнении [143] вводится параметр α , который позволяет учитывать гетерогенность оксидных слоев. Этот коэффициент определяется на основе длин затухания фотоэлектронов в подложке Si и в оксиде Al_2O_3 . Если длины затухания близки друг к другу, например, когда кинетические энергии фотоэлектронов $\text{Si } 2p$ и $\text{Al } 2p$ составляют 1153.9 и 1177.6 эВ соответственно, то значение α стремится к единице. В таком случае, уравнение [147] упрощается до [143].

В работе [148] предложено выражение для расчета толщин слоев по многослойной модели мишени, которое было разработано на основе подходов [45, 141, 149]:

$$d_i = \lambda_i \cos \theta \ln \left(\frac{I_i / n_i \lambda_i}{\sum_{k=1}^{j-1} I_k / n_k \lambda_k} + 1 \right), \quad (14)$$

где индекс i соответствует выбранному оксидному слою, θ – угол между направлением на энергоанализатор и нормали к поверхности, I_i – относительная интенсивность i -го пика, n_i – атомная концентрация i -го слоя. Средняя длина свободного пробега между неупругими актами соударения фотоэлектронов λ_i рассчитывается по формуле TPP2M [150].

Для повышения точности расчета толщин слоев в работе [122] предложено уравнение, которое учитывает упругое рассеяние фотоэлектронов в мишени:

$$d_i = \Lambda_i(\lambda) \cos \theta \ln \left(\frac{I_i / n_i \omega_{p \rightarrow e, i}(\psi) \Lambda_i(\lambda)}{\sum_{k=1}^{j-1} I_k / n_k \omega_{p \rightarrow e, j}(\psi) \Lambda_k(\lambda)} + 1 \right), \quad (15)$$

где $\Lambda_i = \lambda_i \left(1 - 0.735 \frac{\lambda_i}{\lambda_i + \lambda_{tr i}} \right)$ – эффективная длина затухания (Effective Attenuation Length, EAL) фотоэлектронов в i -ом слое [151], $\omega_{p \rightarrow e, i}(\psi)$ – дифференциальное сечение ионизации, которое зависит от угла между падающим рентгеновским излучением и направлением на энергоанализатор ψ и определяется по данным из [152].

Глубина зондирования метода РФЭС является важным параметром и зависит от состава анализируемой мишени, конфигурации эксперимента, а также точности обработки записываемого сигнала. В исследовании [153] предложены методы оценки глубины зондирования как с учетом, так и без учета эффектов упругого рассеяния. В частности, выражение (16) представляет собой расчет без учета эффектов упругого рассеяния:

$$\Sigma_{Powell} = \lambda_{in} \cos \theta \ln \left(\frac{1}{1 - (P/100)} \right), \quad (16)$$

где P – точность идентификации пика, выраженная в процентах. Выражение (17) учитывает эффекты упругого рассеяния:

$$R_{ID} = 1 - 0.787\omega, \quad (17)$$

где ω – альбеда однократного рассеяния.

В данной работе предлагается рассчитать глубину зондирования Σ по модифицированной формуле (18). Для простоты ее оценки можно рассмотреть модель двухслойной мишени, в которой, например, верхний слой состоит из Nb_2O_5 и полубесконечный слой (подложка) – Nb :

$$\Sigma_{Nb_2O_5/Nb} \approx \Lambda_{Nb_2O_5} \cos \theta \ln \left(\frac{I_{Nb_2O_5}}{I_{Nb}} + 1 \right), \quad (18)$$

где $I_{Nb_2O_5}$ и I_{Nb} – интенсивности соответствующих пиков.

Поскольку точность определения относительных интенсивностей пиков составляет в среднем 1%, то отношение интенсивностей можно считать равным 100. Эффективная длина затухания $\Lambda_{Nb_2O_5} = 2.0354$ нм [151]. При нормальном угле визирования $\theta = 0^\circ$ глубина зондирования составляет приблизительно 9.39 нм.

Чувствительность метода по глубине или минимально возможная идентифицированная толщина может быть определена из выражения (18). При отношении интенсивностей равно $1/100$ чувствительность метода составляет примерно 0.02 нм. Необходимо отметить, что данное значение не имеет физического смысла, а показывает лишь высокую чувствительность метода, который способен идентифицировать одиночные наноразмерные включения как на поверхности образца, так и в его толще в пределах глубины зондирования.

При исследовании наноструктурированных многокомпонентных тонких ниобиевых пленок толщины их слоев рассчитываются по формуле (15). В случае, когда вычисленная толщина оксидного слоя составляет менее ~ 0.5 нм, такое значение следует рассматривать как усредненное. Это указывает на то, что слой является неоднородным и может состоять из отдельных островков или наноразмерных включений. Оксидные слои толщиной менее 0.5 нм, находящиеся рядом, объединяются в один слой, который будем называть «эффективный». При исследовании пленок под различными углами необходимо учитывать изменение глубины зондирования.

Для обеспечения точности и достоверности представленных измерений проводится оценка погрешности расчета толщин оксидных слоев. Относительная погрешность рассчитывается в приближении двухслойной модели мишени и определяется выражением:

$$\delta d = \frac{\Delta d}{d} = \sqrt{\left(\frac{1}{d} \frac{\partial d}{\partial \Lambda} \Delta \Lambda\right)^2 + \left(\frac{1}{d} \frac{\partial d}{\partial T} \Delta T\right)^2 + \left(\frac{1}{d} \frac{\partial d}{\partial \theta} \Delta \theta\right)^2}, \quad (19)$$

где $T = \ln(B + 1)$, $B = \frac{I_i / n_i \omega_{p \rightarrow e, i}(\psi) \Lambda_i(\lambda)}{\sum_{k=1}^{j-1} I_k / n_k \omega_{p \rightarrow e, j}(\psi) \Lambda_k(\lambda)}$.

При вычислении каждого слагаемого подкоренного выражения допустимо:

- пренебречь погрешностью θ ;
- считать, что дифференциальные сечения ионизации для любых соединений ниобия и кислорода равны, то есть $\omega_{p \rightarrow e, 1}(\psi) = \omega_{p \rightarrow e, 2}(\psi)$;
- считать справедливым $\delta \lambda \approx \delta n$ и $\delta \lambda_{tr} \ll \delta \lambda$;
- считать $\delta \lambda \leq 10\%$ [150, 154, 155];

- на основе ранее полученных результатов декомпозиции можно говорить о том, что $\delta I_1 \approx \delta I_2 \leq 0.01$.

В таком случае выражение (20) примет вид:

$$\delta d = \delta \lambda \sqrt{1 + \left(0.735 \frac{\lambda^2}{\Lambda \lambda_{tr}}\right)^2 + \left(\frac{2}{\ln(B+1)} \frac{B}{B+1}\right)^2}, \quad (20)$$

Восстановление фазового профиля может быть выполнено путем анализа угловой зависимости интенсивностей пиков, соответствующих различным химическим связям. Как правило, зависимости строят по результатам деконволюции спектральной линии, полученных для различных углов зондирования. Этот подход активно используется во многих исследованиях, в том числе в настоящей работе, и обладает значительной практической ценностью, поскольку позволяет проводить анализ без разрушения поверхности. Другой подход заключается в ионном профилировании мишени, то есть распылении поверхностных слоев ионными пучками и последующим анализом фазового состава. В этом случае основным недостатком является то, что ионное облучение может вызвать эффекты селективного распыления элементов или «забивки» атомов в глубинные слои мишени, что приводит к искажению истинного распределения химических связей.

Точность восстановления фазового профиля сильно зависит от однородности исследуемой мишени по глубине. Достоверные результаты обычно получаются при анализе гладких мишеней. В то же время анализ порошкообразных образцов, которые используются в качестве катализаторов химических реакций, представляет собой более сложную задачу из-за их неоднородности. Также трудности возникают при определении профилей поликристаллических пленок с шероховатой поверхностью или наличием неровного межслоевого интерфейса, а также в случаях, когда поверхностные слои представлены в виде островковых наноструктур. Все эти особенности значительно усложняют интерпретацию данных и требуют дополнительных сведений об образце или новых подходов деконволюции рентгеновских фотоэлектронных спектров от неоднородных мишеней. В третьей главе будут предложены такие подходы.

В настоящей работе для определения фазового профиля мишени в дополнении к подходу, основанному на анализе угловой зависимости интенсивностей,

выполняется многократный расчет толщин каждого слоя по формуле (15) для моделей мишени с различной очередностью следования слоев. Сравниваются результаты послойного фазового анализа, полученного для различных углов зондирования. Процедура выполняется до тех пор, пока для различных углов зондирования не будет определен случай с одинаковой очередностью следования слоев, при котором рассчитанные толщины соответствующих слоев равны в пределах погрешности. Стоит отметить, что очередность следования слоев мишени не может быть однозначно определена из экспериментальных данных для одного угла зондирования, то есть для разного фазового профиля будут наблюдаться различные толщины слоев. В этом случае для уточнения профиля требуются дополнительные сведения о мишени.

Для восстановления фазового профиля в качестве дополнительной информации об образце можно использовать сведения о процессе создания и дальнейшего использования мишени. После изготовления ниобиевые пленки экспонируются на атмосфере, в результате чего их поверхность окисляется. Этот процесс приводит к диффузии кислорода вглубь мишени и последующему формированию разнообразных оксидных фаз. С увеличением глубины диффузионная способность кислорода уменьшается. Это означает, что внутренние слои подвергаются меньшему кислородному воздействию, что приводит к уменьшению степени окисления ниобия. В результате окисления образуются химические связи, в которых градиент степени окисления ниобия уменьшается по направлению вглубь мишени. Отдельно стоит отметить, что взаимодействие поверхности пленки с атмосферой способствует формированию на ней углеводородных слоев. Предложенные подходы применяются для восстановления фазового профиля мишени после ионной модификации ее поверхности.

Результаты послойного химического фазового анализа окисленной ультратонкой пленки ниобия, подвергшейся ионному воздействию, сведены в таблице 2.1. Для обеспечения высокой достоверности результатов был выполнен анализ расширенного диапазона по энергии связи спектров, которые записывались под тремя углами зондирования: 0° , 30° , 40° , измеренными относительно нормали к поверхности мишени. Обнаружен поверхностный многокомпонентный субоксидный слой толщиной 0.4 нм, который состоит из двух фаз Nb_2O_3 и $NbO_{x=4.1}$ с относительными концентрациями 38% и 62% соответственно. Идентифицировано два различных соединения Nb_2O_5 и $x-Nb_2O_5$, относящихся предположительно к различным

кристаллографическим группам. Химический состав многокомпонентных слоев показывает заметную стабильность при разных углах визирования, а их толщина остается практически неизменной (в пределах измерительной погрешности). Это также свидетельствует о плоскопараллельности и однородности слоев мишени.

Таблица 2.1. Результаты послойного химического фазового анализа окисленной ультратонкой пленки ниобия для различных углов зондирования.

0°		30°		40°		$E_{св}, эВ$
$d, нм$	Хим.соед.	$d, нм$	Хим.соед.	$d, нм$	Хим.соед.	
0.37±0.07	0.38 Nb ₂ O ₃ +	0.45±0.09	0.33 Nb ₂ O ₃ +	0.39±0.08	0.33 Nb ₂ O ₃ +	205.3
	0.62 NbO _{x=4.1}		0.67 NbO _{x=4.1}		0.67 NbO _{x=4.1}	206.5
1.13±0.20	<i>x</i> -Nb ₂ O ₅	0.96±0.17	<i>x</i> -Nb ₂ O ₅	1.02±0.17	<i>x</i> -Nb ₂ O ₅	207.9
2.52±0.31	Nb ₂ O ₅	2.81±0.30	Nb ₂ O ₅	2.77±0.28	Nb ₂ O ₅	207.4
0.58±0.11	0.42 NbO+	0.58±0.10	0.42 NbO+	0.50±0.09	0.42 NbO+	204.3
	0.58 NbO ₂		0.58 NbO ₂		0.58 NbO ₂	205.8
0.90±0.16	Nb ₂ O	0.77±0.13	Nb ₂ O	0.75±0.12	Nb ₂ O	203.3
–	Nb	–	Nb	–	Nb	202.4
–	SiO ₂ /Si	–	SiO ₂ /Si	–	SiO ₂ /Si	-

2.4. Основные выводы

В данной главе рассматриваются особенности применения и развитие подхода анализа ультратонких пленок, основанного на модели однородных плоскопараллельных слоев мишени. Подход базируется на методах: вычитания фона многократно неупругорассеянных фотоэлектронов; деконволюции спектральной фотоэлектронной линии; определения послойного профиля; расчета толщин оксидных слоев.

Для вычитания фона многократно неупругорассеянных фотоэлектронов предлагается определять потери энергии фотоэлектронов в объеме слоя с помощью выражения (9). Усовершенствованный метод расчета фона позволяет с высокой точностью описать экспериментальные рентгеновские фотоэлектронные спектры, достигая относительной погрешности до 0.18%.

Для определения значений энергии химического сдвига оксидов ниобия используется метод функционала электронной плотности. Вместо абсолютных значений энергии связи анализируются вычисленные значения энергии химического сдвига соединений относительно металлического ниобия.

Многоэтапный подход деконволюции рентгеновской фотоэлектронной спектральной линии на парциальные пики начинается с разложения в области нерассеянных фотоэлектронов. Параметры идентифицированных групп пиков, соответствующих различным фазам, определяются из условия наилучшего описания экспериментального спектра. Вышеописанная процедура применяется к рентгеновским фотоэлектронным спектрам, записанным под другими углами зондирования. Декомпозиция проводится до тех пор, пока результаты не обеспечат удовлетворительное описание всех спектров, при этом результаты должны коррелировать друг с другом при разных углах зондирования.

На следующем этапе декомпозиции область анализа расширяется до неупругих потерь энергии фотоэлектронов. Если необходимо, корректируются относительные интенсивности групп оксидных пиков для более точного описания спектра. Повышение достоверности результатов анализа достигается сопоставлением данных, полученных при различных углах зондирования, что позволяет достичь максимальной точности в описании экспериментального спектра с относительной погрешностью не более 1%.

Расчет толщин слоев мишени осуществляется с использованием выражения (15), учитывающего эффекты упругого рассеяния фотоэлектронов. Относительная погрешность в измерении толщин определяется выражением (20). Глубина зондирования для окисленных ниобиевых тонких пленок, рассчитываемая по формуле (18), составляет около 10 нм, а чувствительность метода достигает сотых долей. Для восстановления фазового профиля образца используется несколько подходов, основанных на анализе: угловой зависимости интенсивностей, результатов многократного определения профиля для разных углов зондирования в модели мишени с различной очередностью слоев для достижения наилучшего совпадения, а также дополнительных сведений об образце.

3. РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОСЛОЙНОГО ХИМИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК С ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Глава посвящена разработке метода послойного химического фазового анализа неоднородных пленок с наноструктурированной поверхностью на основе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. В главе рассматриваются различные подходы анализа пленок с наноразмерными шероховатостями на поверхности.

Основные результаты, описываемые в этой главе представлены в работах [A2, A3, A4, A11, A13, A14, A15] из списка публикаций по теме диссертации.

3.1. Подходы моделирования энергетических фотоэлектронных спектров на основе решения уравнения переноса

Под действием рентгеновского излучения твердого тела рожденные фотоэлектроны могут покидать его поверхность (см. параграф 1.5). При движении фотоэлектронов в материале часть из них движется без рассеяния, а часть претерпевает многократное рассеяние. Для количественной интерпретации сигнала, сформированного потоком фотоэлектронов, необходимо рассмотреть теорию, которая максимально точно описывала бы их угловые и энергетические характеристики.

В современных методах теоретического описания процесса многократного рассеяния решается уравнение переноса частиц в твердом теле [156]. В теории переноса рассматриваются только физические объекты (в данном случае фотоэлектроны), которые допускают классическое описание. Классическое описание рассеяния атомных частиц применимо только тогда, когда можно пренебречь квантовыми эффектами. Это условие выполняется, когда длина волны движущейся частицы меньше характерного размера «элементарного» рассеивающего объема. Например, при рассмотрении рассеяния атомных частиц в твердом теле за характерные размеры можно принять расстояние между атомами в мишени, которое составляет нескольких ангстрем. Скорость электрона, соответствующая длине волны 0,1 нм, равна $7,25 \times 10^6$ м/с. Соответствующая энергия электрона равна 150 эВ.

До настоящего времени не найдено точного аналитического решения уравнения переноса в общем виде. Поэтому при рассмотрении процесса рассеяния

используют различные приближения и допущения о характере элементарного акта взаимодействия между частицей и средой. Основой всех моделей, приводящих к аналитическому решению, является разделение элементарного процесса рассеяния на упругое и неупругое [157, 158]. Под упругим рассеянием понимается взаимодействие летящего фотоэлектрона с ядрами мишени, которое приводит только к изменению траектории движения. Процесс неупругого рассеяния фотоэлектронов возникает в результате их взаимодействиями с электронами мишени и сопровождается потерей энергии частицы без изменения ее траектории. Это, в свою очередь, приводит к рождению фононов, объемных и поверхностных плазмонов и других квазичастиц.

При рассеянии заряженных частиц в твердых телах вид упругой индикатрисы является явно вытянутой вперед (полное сечение упругого рассеяния значительно больше транспортного сечения рассеяния). Это означает, что вероятность рассеяться вперед, по направлению движения, на порядки больше, чем назад [159]. Такое поведение приводит к высокой кратности рассеяния и сильной анизотропии, что требует применения специальных методов решения уравнения переноса.

Среди аналитических и численных методов выделяют различные подходы описания фотоэлектронной эмиссии от различных моделей мишеней, основные из них представлены в таблице 1. Подходы можно разделить на три группы: моделирование фотоэлектронного пика, формируемого нерассеянными и упруго-рассеянными фотоэлектронами; моделирование фотоэлектронного пика с учетом линии фона, где дополнительно учитываются неупруго-рассеянные фотоэлектроны; и Монте-Карловское моделирование. Наиболее известные приближения:

- «прямо-вперед» (Straight Line Approximation, SLA). Это приближение оправдано из-за сильной вытянутости сечения упругого рассеяния, что позволяет полностью пренебречь изменением направления движения фотоэлектронов и учитывать только их неупругие потери энергии.

- транспортное приближение. Транспортное приближение основано на замене реального дифференциального сечения упругого рассеяния на δ -образную часть (δ -функция Дирака) и сферически-симметричную часть. Это приближение

справедливо для частиц, прошедших в веществе путь больше транспортной длины и испытавших многократное упругое рассеяние;

- малоугловое приближение. В этом приближении частица движется в мишени вдоль одного направления, испытывая упругое рассеяние на малые углы.

Численные методы расчета позволяют более точно моделировать процессы рассеяния, учитывая сложные взаимодействия частиц с материалом и возможные анизотропии. Однако численные расчеты могут требовать значительных вычислительных ресурсов и времени, что делает их менее подходящими для быстрых оценок или задач с ограниченными ресурсами.

Применение имитационного моделирования, например, метода Монте-Карло, позволяет устранить ограничения, присущие аналитическим моделям решения уравнения переноса частиц. Метод Монте-Карло основывается на модели индивидуальных соударений [160]. Рассматриваются траектории движения фотоэлектронов, при этом в каждой узловой точке происходит один из возможных элементарных процессов взаимодействия. После этого частица изменяет свое состояние – движется в новом направлении с новой энергией до тех пор, пока не произойдет новое столкновение и так далее. В рамках этой модели легко проследить влияние отдельного процесса на конечный результат моделирования, а также осуществить предельно идеализированный компьютерный эксперимент. Более того, в иерархии моделей статистического моделирования она занимает высший уровень. Это означает, что с его помощью можно проверять результаты расчетов по моделям более низких уровней, а также тестировать различные методы решения уравнения.

Стоит отметить, что метод Монте-Карло позволяет моделировать сложные системы, где аналитические решения невозможны или затруднительны. Это особенно полезно для задач с высокой степенью неопределенности или сложной геометрией, где требуется учитывать большое количество случайных факторов.

При моделировании фотоэлектронной эмиссии с помощью различных подходов первоначально рассматривалась задача рождения и вылета частиц из однородной полубесконечной среды. Потом решалась задача прохождения потока фотоэлектронов сквозь тонкий слой, а затем изучались многослойные модели мишени.

Для изучения фотоэлектронной эмиссии от неоднородного образца была предложена относительно простая модель мишени с островковой поверхностью, в

частности периодические наноструктуры на поверхности. При углах фотоэлектронной эмиссии, отличных от нормальных, наблюдаются эффекты затенения поверхности. Эти эффекты связаны с тем, что родившийся в мишени и движущийся в сторону вакуума поток фотоэлектронов может поочередно проходить области вещества и вакуума. Стоит отметить, что подобных исследований в литературе известно мало.

Для приближения к реальным образцам, поверхность которых содержит случайные наноразмерные шероховатости, использование предыдущей модели будет некорректным. Поэтому наиболее универсальной в данном случае является модель со стохастическим поверхностным слоем. При написании настоящей работы не были обнаружены исследования, посвященные моделированию фотоэлектронной эмиссии, учитывающей эффекты многократного неупругого рассеяния, от модели многослойной мишени со стохастическими наноструктурами на поверхности. Однако в литературе известны несколько исследований, посвященных определению послойного фазового анализа образцов с наноразмерной шероховатой поверхностью. Подробнее данные подходы будут рассмотрены в следующем параграфе.

После успешного решения прямой задачи математической физики – моделирование рентгеновского фотоэлектронного спектра, решается обратная задача – проведение химического количественного анализа поверхности. Эта задача относится к классу некорректных задач математической физики. Наиболее надежным методом, учитывая слабую обусловленность задачи, является метод подбора варьируемых подгоночных параметров, который требует многократного решения прямой задачи.

Таблица 3.1. Подходы моделирования энергетических фотоэлектронных спектров

Модель мишени	Нерассеянные и упруго-рассеянные фотоэлектроны (фотоэлектронный пик)				Нерассеянные, упруго- и неупруго-рассеянные фотоэлектроны (фотоэлектронный пик и линия фон)				Монте-Карловское моделирование
	Численное решение	Приближения: -транспортное; -малоугловое.	Приближение «прямо-вперед» + EAL	Приближение «прямо-вперед»	Численное решение	Приближения: -транспортное; -малоугловое.	Приближение «прямо-вперед» + EAL	Приближение «прямо-вперед»	
полубесконечная	[161, 162, 163, 164]	[161, 162, 165, 166, 167]	[153, 168, 169, 170]	[109, 171, 172]	[162, 173]	[162, 174]		[117, 173, 175, 176]	[161]
один слой на подложке	[177]	[177, 178, 179]	[180, 181, 182]	[149, 171, 172]	[164, 177, 183]	[163]	[122]	[173, 177]	[163, 177, 182, 184]
многослойная поверхность	[177]	[178]	[122, 185]	[172]	[186, 187]	[186]	[122]	[173, 186, [A13]	[188], [A11]
периодические неоднородности на поверхности	[189]			[172, 190, 191, 192, 193,				[A4]	

В следующем параграфе рассматриваются другие модели шероховатой поверхности мишени. Подходы моделирования, основанные на этих моделях, позволяют определить только относительную интенсивность потока нерассеянных фотоэлектронов в приближении «прямо-вперед», полностью игнорируя неупругое рассеяние.

3.2. Влияние эффектов шероховатости поверхности образца на интенсивность фотоэлектронной эмиссии

Учитывая тот факт, что поверхность реальных образцов является неровной, исследователи с 1974 года начали рассматривать эффекты различных типов шероховатости в рамках количественной интерпретации рентгеновских фотоэлектронных спектров [172]. С тех пор модели мишени совершенствовались и развивались, при этом особое внимание уделялось изучению причин изменения фотоэлектронных интенсивностей из-за микроскопических и наноразмерных шероховатостей.

В литературе приводятся два фактора, определяющие изменения спектральной интенсивности, вызванные неидеальной топографией поверхности: реальные углы испускания электронов и затенение падающего и испускающего лучей. Первый эффект возникает из-за анизотропного испускания фотоэлектронов или их анизотропного упругого рассеяния. Эффекты затенения возникают из-за геометрических особенностей, которые препятствуют однородному облучению анализируемой поверхности падающим рентгеновским лучом и испусканию фотоэлектронов из затененных областей поверхности в направлении энергоанализатора.

Затенение рентгеновскими лучами необходимо учитывать для макроскопических шероховатых поверхностей, где длина затухания возбуждающего рентгеновского излучения (порядка микрометров) сравнима со среднеквадратичным значением поверхностных неоднородностей. Во всех других случаях этим можно пренебречь.

Для фотоэлектронов затенение зависит от шероховатости поверхности образца и наблюдается при таких углах зондирования, когда поток фотоэлектронов очередного проходит через области вещества и вакуума. Эффекты затенения поверхности необходимо учитывать, когда характерные размеры неоднородностей

шероховатой поверхности велики по сравнению с длиной свободного неупругого пробега электронов.

Работа [172] является пионерской в области моделирования шероховатых поверхностей. Авторы впервые прояснили теоретические основы, которые привели к базовому пониманию влияния шероховатости поверхности на спектральную интенсивность. Результаты показывают, что применение теоретических моделей, предполагающих идеально плоскую поверхность для расчета спектральной интенсивности, приводит к существенной погрешности при оценке толщины поверхностного слоя. В работе [197] представлена оценка методической погрешности, связанной с применением модели плоскопараллельных слоев мишени для исследования шероховатых поверхностей. Результаты показывают, что погрешность зависит от угла визирования и составляет до $\pm 50\%$.

Спектральная интенсивность потока фотоэлектронов, прошедшего сквозь тонкие плоскопараллельные слои толщиной d_i , определяется выражением [201]:

$$I_i = I_{t0} \sum_{i=1}^n \exp [-d_i / \lambda_{ti} \cos \theta], \quad (3.1)$$

где I_{t0} – интенсивность потока фотоэлектронов от полубесконечного слоя t ; n – количество слоев; λ_{ti} – средняя длина свободного неупругого пробега в полубесконечном слое t , состоящем из материала i -ого слоя; θ – угол вылета потока фотоэлектронов. Интенсивность потока фотоэлектронов, рожденного в тонком поверхностном слое, определяется выражением:

$$I_n = I_{n0} \{1 - \exp [-d_n / \lambda_{nn} \cos \theta]\}, \quad (3.2)$$

где I_{n0} – интенсивность потока фотоэлектронов, рожденного в полубесконечном слое из материала n -го слоя.

Интенсивность потока фотоэлектронов, родившегося в слое многослойной мишени и вылетевшего из нее, определяется выражением:

$$I_1 = I_{10} \{1 - \exp [-d_1 / \lambda_{11} \cos \theta]\} \sum_{i=1}^n \exp [-d_i / \lambda_{1i} \cos \theta], \quad (3.3)$$

В работе [201] для исследования различных окисленных металлических шероховатых поверхностей рассматриваются следующие модели мишени с макроскопическими шероховатостями: периодически расположенные прямоугольные

параллелепипеды в шахматном порядке; впадины в форме перевернутых пирамид с квадратным основанием; периодические пирамиды с квадратным основанием, соприкасающиеся друг с другом основаниями; плотно упакованные сферы. На основе формул (3.1-3.3) получены аналитические выражения для определения спектральной интенсивности без учета эффектов затенения поверхности, возникающих при изменении угла вылета фотоэлектронов.

В работах [197, 198, 202] авторы предложили новую методику количественного послойного анализа шероховатых поверхностей. На основе выражения (3.4) методом Монте-Карло они рассчитали отношения интенсивностей от слоя и подложки для рифленых и плоских поверхностей для различных толщин слоя, экспериментальных геометрий и степеней шероховатости поверхности. Затем они оценили ошибки в определении толщины слоя и разработали карты ошибок, показывающие зависимость средних ошибок в толщине слоя от углов излучения при увеличении шероховатости поверхности, выраженной относительной площадью поверхности. Эти карты ошибок позволяют найти такой «магический угол» расположения образца, при котором ошибка в определении толщины слоя из-за шероховатости поверхности достигает минимума. Однако работы [193, 196, 203, 204] показывают, что предложенная методика не является универсальной, и «магический угол» зависит от типа шероховатости поверхности, степени ее загрязнения, толщины слоя и распределения высоты поверхностного слоя.

$$\frac{I_{\text{слоя}}}{I_{\text{подл}}} = \frac{n_{\text{слоя}} \sigma_{\text{слоя}} \lambda_{\text{слоя}}}{n_{\text{подл}} \sigma_{\text{подл}} \lambda_{\text{подл}}} \left\{ e^{d/\lambda_{\text{то}} \cos \theta} - 1 \right\}, \quad (3.4)$$

где σ – дифференциальное сечение неупругого рассеяния.

В исследовании [198] рассматриваются две модели шероховатого поверхностного слоя в виде равнобедренных треугольников (в трехмерном случае – треугольных пирамид) и сферических сегментов (в двумерном случае – круговых сегментов). Отношение интенсивностей от слоя $I_{X,\text{слоя}}$ и подложки $I_{Y,\text{подл}}$ определяется выражением:

$$\frac{I_{X,\text{слоя}}}{I_{Y,\text{подл}}} = \frac{I_X^0}{I_Y^0} \frac{1 - T_{\text{слоя}}(E_X)}{T_{\text{слоя}}(E_Y)}, \quad (3.5)$$

где I_i^0 – интенсивность от полубесконечного слоя, состоящего из материала i ; $T_{\text{слоя}}(E)$ – функция пропускания фотоэлектронов сквозь поверхностный слой,

которая зависит от рельефа слоя, его толщины, угла вылета фотоэлектронов и средней длины свободного неупругого пробега в слое. Для гладкого однородного слоя толщиной d функция пропускания описывается как $T_{\text{слоя}}(E) = \exp\left(-\frac{d}{\lambda(E)\cos\theta}\right)$.

На основе подхода (3.5) и с учетом результатов предыдущих работ [197, 202] по определению «магического угла» в работе [198] были исследованы шероховатые поверхности. Результаты показывают, что при исследовании шероховатой поверхности можно подобрать такую комбинацию подходов анализа (модель мишени, угол визирования и т.д.), что погрешность определения толщин слоя может составлять 10%, даже не учитывая эффекты затенения.

В работе [205] проведено исследование влияния эффектов шероховатости поверхности на интенсивность рентгеновского фотоэлектронного спектра в зависимости от угла зондирования. Шероховатость моделируется в виде одномерного массива линейных неоднородностей с различными локальными углами наклона. Для количественного описания интенсивности вводится эффективная функция распределения по глубине, которая определяется интегральной сверткой функций распределения углов наклона относительно плоской поверхности и геометрических коэффициентов, приблизительно учитывающих эффекты затенения. Обнаружено, что влияние шероховатости поверхности преобладает над эффектами упругого рассеяния фотоэлектронов.

В работе [206] впервые изучается влияние площади шероховатой поверхности на спектральную интенсивность. Показана сильную корреляцию между площадью поверхности и спектральной интенсивностью для различных шероховатостей. Авторы приходят к выводу, что при правильной интерпретации рентгеновских фотоэлектронных спектров можно получить информацию об относительной площади поверхности.

В работе [194] для определения отношения интенсивностей фотоэлектронной эмиссии от поверхностного слоя, содержащего наночастицы в форме сфер, и гладкой подложки, а также функции пропускания сквозь неровный слой вводятся средние эффективные параметры (характеристический размер, «действительная» и «видимая» площади и др.). Несмотря на ограниченное количество изученных форм

авторы приходят к выводу, что отношение интенсивностей слоя и подложки пропорционально отношению общей площади поверхности к объему поверхностного слоя.

В работе [195] предложена методика расчета интенсивности потока фотоэлектронов от шероховатой поверхности, содержащей треугольные призмы. Методика основывается на разделении плоских по-разному ориентированных областей на ряд сегментов, определяемых локальными областями и ориентациями. Суммарная интенсивность от мишени определяется суммой отдельных вкладов. Результаты показывают хорошее совпадение экспериментально измеренной интенсивностью рентгеновского фотоэлектронного спектра от шероховатого образца и расчетными данными, полученными по предложенной модели. Стоит отметить, что предлагаемый расчет лишь частично учитывает эффекты затенения поверхности.

Для послойного химического фазового анализа мишеней со сферическими и цилиндрическими наноструктурами на поверхности в работе [207] авторы получили поправочный коэффициент, называемый «топофактор XPS». Коэффициент определяется как отношение истинной толщины верхнего слоя к кажущейся толщине верхнего слоя, полученной в предположении, что образец идеально плоский. Данная методика косвенно учитывает эффекты затенения поверхности и не подходит для описания наноструктурных неоднородностей на поверхности образцов.

В работе [193] для исследования неровной мишени предложен полуэмпирический метод, который основывается на предварительном получении гистограммы высот поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии. На основе полученных данных строится гистограмма углов наклона неоднородностей, и рассчитывается функция распределения площадей плоских поверхностей по их нормальным направлениям (функция пропускания T_{ijk}). Спектральная интенсивности определяется сверткой функций интенсивности от идеально плоской поверхности и распределения площадей, учитывая эффективную длину затухания:

$$I_k(\theta) = \sum_{ij} I_{ijk} T_{ijk} C(\theta), \quad (3.6)$$

где I_{ijk} – интенсивность потока фотоэлектронов от полубесконечного слоя. Функция T_{ijk} определяется на основе гистограммы высот. $C(\theta)$ – функция пропускания сквозь

углеводородный слой, ее вид определяется функцией T_{ijk} ; если загрязнение поверхности отсутствует, то $C(\theta) = 1$.

В работе [196] по предложенной методике (3.6) исследована окисленная шероховатая поверхность кремния, размер неоднородностей которой составлял несколько десятков нанометров. Показано, что на результаты количественного анализа влияет не только угол зондирования, но и дисперсия локальных углов распределения. Стоит отметить, что подобная методика была представлена ранее в работе [199], однако для расчета потока фотоэлектронной эмиссии использовалась средняя длина свободного неупругого пробега.

В работе [192] используется похожий полуэмпирический метод. Шероховатая поверхность моделируется набором малых многогранников с различными углами наклона (рисунок 3.1). Суммируется площадь граней с одинаковыми углами наклона, и рассчитывается спектральная интенсивность для каждого отдельного элемента поверхности. Для исследования поверхности под различными углами необходимо пересматривать геометрическую модель мишени.

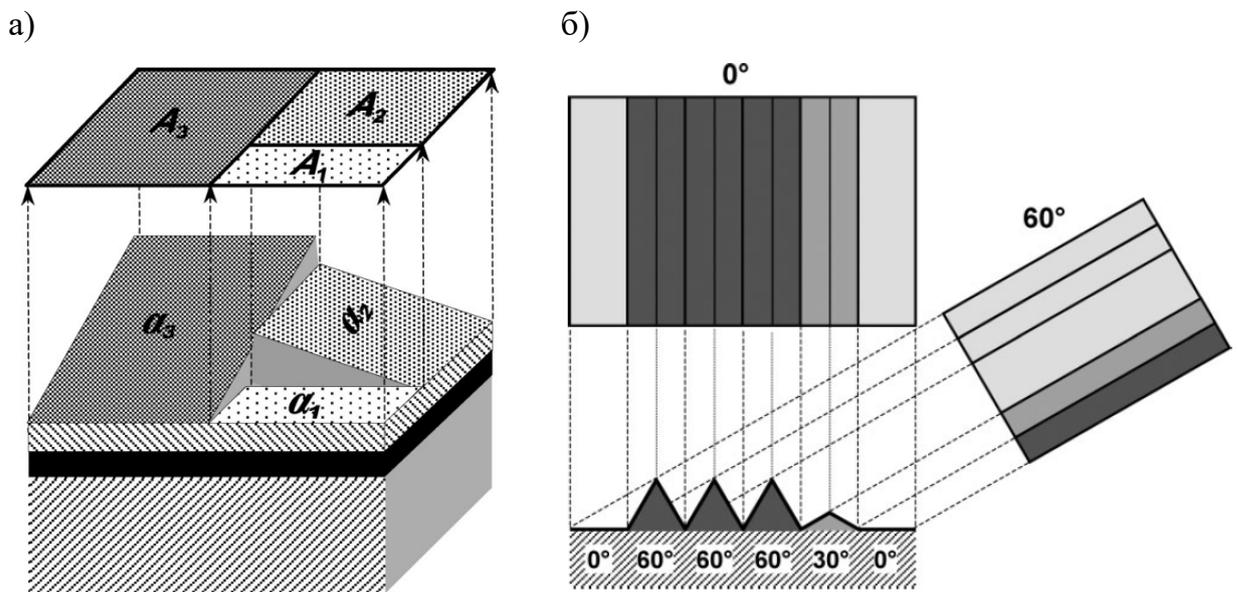


Рисунок 3.1. а) Аксонометрическая проекция шероховатой поверхности, смоделированной множествами граней многогранников, расположенных под разными углами α_i . Грани проецируются на плоскость A_i , перпендикулярную оси энергоанализатора. б) Визуализация проецируемой поверхности при различных углах. Проецируемые площади различных граней сильно зависят от локального угла наклона поверхности и эффектов затенения поверхности [192]

По результатам проведенной серии экспериментов по исследованию рифленых поверхностей окисленного кремния и алюминия было установлено, что расчет толщин поверхностного слоя, выполненный по модели плоскопараллельных слоев мишени, в некоторых случаях значительно выше (до 50%), чем вычисляемые толщины по модели многогранников. Исследование показало, что чем выше соотношение граней с большими углами наклона, тем больше разница в расчете толщин. Предложенный метод подходит только для исследования микро- или миллиметровых шероховатостей на поверхности и частично учитывает эффекты затенения при различных углах зондирования. Особенность данного подхода заключается в качественном получении карты поверхности и ее численной обработке.

В работе [208] изучается влияние эффектов шероховатости поверхности на количественный анализ при помощи исследования нанокластеров ZnO, выращенных на SiO₂ и Al₂O₃. Для определения отношения интенсивностей поверхностного слоя и подложки рассматриваются две модели мишени, представленные на рисунке 3.2, и вводится эффективный коэффициент затенения Δ , значение которого определяется методом подбора. Стоит отметить, что предложенный подход является приближенным и не позволяет рассчитать средние размеры наноструктур на поверхности.

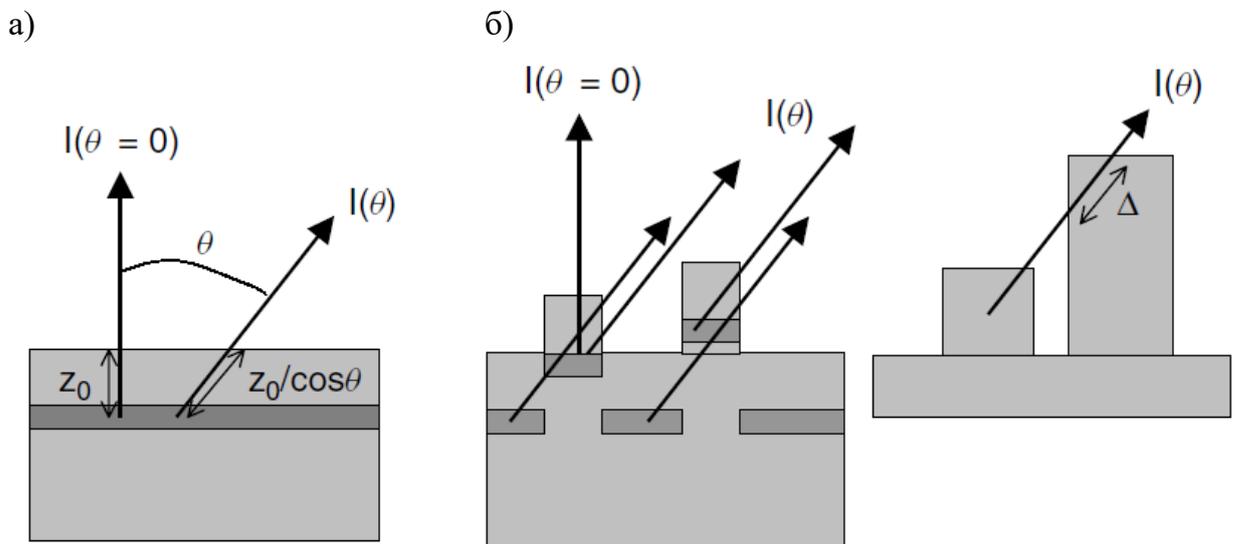


Рисунок 3.2. Модели мишени, иллюстрирующие качественные различия траектории движения фотоэлектронов в образце с: а) гладкой поверхностью (z_0 – толщина слоя) и б) шероховатой поверхностью [208]

В работе [191] представлено исследование влияния параметров макро- и микро-неоднородностей волнистой поверхности на интенсивность РФЭ-спектров

при различных углах зондирования. Используя кратномасштабный анализ и вейвлет-преобразования [209, 210] к картам высот поверхности окисленного кремния, полученным с помощью АСМ, авторы теоретически рассчитывают интенсивности пиков углеводорода, кислорода, кремния и его оксида. Сравнение экспериментальных и теоретических интенсивностей для различных параметров неоднородностей показывает, что применение предлагаемого метода позволяет оценить особенности рельефа поверхности исследуемой поверхности.

В продолжении предыдущего исследования в работе [211] предложена методика численного расчета рентгеновских фотоэлектронных спектров от шероховатой поверхности, содержащей неоднородности микрометрового масштаба, с учетом эффектов затенения. Для послойного анализа отмечается необходимость использования атомно-силового микроскопа для детального определения топографических характеристик поверхности образца. Предложенная методика моделирования спектров от мишеней с выраженной шероховатостью на поверхности улучшает результаты химического количественного анализа.

3.3. Расчет энергетических фотоэлектронных спектров от многослойных мишеней, содержащих на поверхности периодически-повторяющиеся наноструктуры

3.3.1. Решение уравнения переноса в приближении «прямо-вперед» и функция фотоэлектронной эмиссии от многослойной мишени с гладкой поверхностью

Назовем спектральную плотность потока родившихся в мишени фотоэлектронов и вылетевших из нее под заданным углом функцией фотоэлектронной эмиссии. Функция фотоэлектронной эмиссии $Q(d, \alpha, \theta)$ от слоя толщиной d (α – угол падения фотонов и θ – угол вылета фотоэлектронов отсчитаны от нормали к поверхности) определяется выражением [173]:

$$Q(d, \alpha, \theta, E) = \int_0^d q(z, \alpha, \theta, E) dz, \quad (3.7)$$

$$q(z, \alpha, \theta, E) = n \omega_{ion}(\alpha, \theta) T_{in}(z, E_0 - \Delta), \quad (3.8)$$

где $q(z, \alpha, \theta, E)$ – плотность потока фотоэлектронов, рожденных с энергией E_0 на глубине z и вылетевших из слоя с энергией $E = E_0 - \Delta$, n – атомная концентрация

атомов слоя, $\omega_{ion}(\alpha, \theta)$ – дифференциальное сечение ионизации, зависящее от угла ионизации γ [152], $T_{in}(z, E_0 - \Delta)$ – функция неупругих потерь энергии потока фотоэлектронов при прохождении неоднородной среды из точки рождения до точки вылета (неупругая функция пропускания).

Под функцией пропускания понимается плотность вероятности частиц, рожденных с начальной энергией E_0 , пройти сквозь слой мишени толщиной z и потерять энергию Δ . Функция пропускания определяется размерами и формой слоя, а также его составом.

Для многослойной мишени (рисунок 3.3), состоящей из N слоев, функция фотоэлектронной эмиссии определяется выражением:

$$Q_{i\dots N}(d_i, \dots, d_N, \alpha, \theta, E) = \int_0^{d_i} q_i(z, \alpha, \theta, E) dz \otimes T_{i+1}(d_{i+1}, E) \otimes \dots \otimes T_N(d_N, E), \quad (3.9)$$

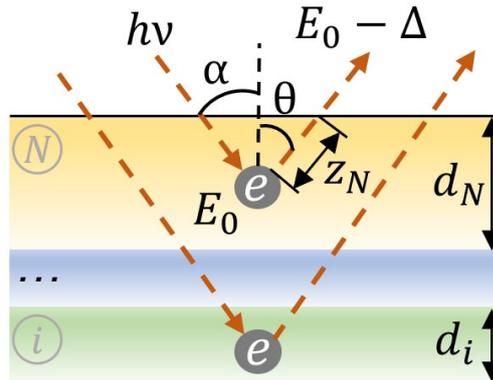


Рисунок 3.3. Схематическое изображение рождения фотоэлектрона в многослойной мишени под действием рентгеновского излучения и траектория его движения в приближении прямо-вперед

Запишем уравнение переноса для неупругой функции пропускания в интервале энергий $E_0 - \Delta \leq E \leq E_0$, при этом $\Delta \ll E_0$ [212]:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta d} T_{in}(d, E_0, \Delta) + n_0 \sigma_{in}(E_0) T_{in}(d, E_0, \Delta) = \\ = n_0 \int_0^{\Delta} \omega_{in}(E_0, \varepsilon) T_{in}(d, E_0 - \varepsilon, \Delta - \varepsilon) d\varepsilon, \end{aligned} \quad (3.10)$$

где слой мишени толщиной d ; $\sigma_{in}(\dots)$ и $\omega_{in}(\dots)$ – полное и дифференциальное сечения неупругого рассеяния. Второе слагаемое уравнения описывает нерассеянные

частицы, а третье – частицы, испытавшие многократное неупругое рассеяние и потерявшие энергию Δ .

Полученное интегро-дифференциальное уравнение можно переписать в другом виде с использованием матричной функции пропускания:

$$\lambda_{in} \frac{d}{du} \mathbf{T}_{in}(\mathbf{u}, \Delta) = -\mathbf{T}_{in}(\mathbf{u}, \Delta) + \int_0^{\Delta} x_{in}(\Delta - \varepsilon) \mathbf{T}_{in}(\mathbf{u}, \varepsilon) d\varepsilon, \quad (3.11)$$

где $u = d/\cos\theta$ – безразмерная толщина слоя, $x_{in} = \omega_{in}(E_0, \Delta)/\sigma_{in}(E_0)$ – неупругая индикатриса рассеяния.

Используя метод дискретных ординат, интеграл столкновений в уравнении (3.11) заменим на квадратурную сумму [212]:

$$\int_0^{\Delta_i} x_{in}(\Delta_i - \varepsilon) \mathbf{T}_{in}(\mathbf{u}, \varepsilon) d\varepsilon = \sum_{j=1}^i x_{in}(\Delta_i - \varepsilon_j) \mathbf{T}_{in}(\mathbf{u}, \varepsilon_j) \xi_j, \quad (3.12)$$

где ε_j и ξ_j узлы и веса квадратурной формулы.

Уравнение (3.11) примет матрично-векторный вид:

$$\lambda_{in} \frac{d}{du} \mathbf{T}_{in}(\mathbf{u}) = -\mathbf{T}_{in}(\mathbf{u}) + \mathbf{T}_{in}(\mathbf{u}) \mathbf{A}, \quad (3.13)$$

Решение уравнения (3.13) для плоскопараллельного гладкого слоя (рисунок 3.4):

$$\mathbf{T}_{\text{гладк}}(d, \theta, \Delta) \equiv \mathbf{T}_{in}(\mathbf{u}) = \mathbf{expm} \left[-(\mathbf{E} - \mathbf{A}) \frac{u}{\lambda_{in}} \right], \quad (3.14)$$

где $\mathbf{expm}[\dots]$ – матричная экспонента, $\mathbf{A} = \begin{bmatrix} x_{11} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & \dots & x_{nn} \end{bmatrix}$ – матрица Теплица, составленная из индикатрисы неупругого рассеяния x_{in} [122]; где n – соответствует выбранной размерности сетки по потерям энергии; \mathbf{E} – единичная матрица размерностью сетки по потерям энергии.

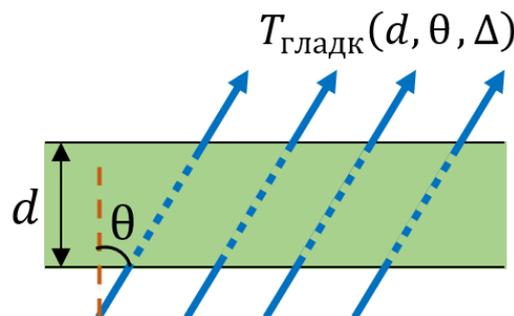


Рисунок 3.4. Траектория движения потока фотоэлектронов сквозь гладкий плоскопараллельный слой

Функция фотоэлектронной эмиссии может быть определена произведением матричных функций рождения фотоэлектронов и пропускания их сквозь слой материала. Определим функцию фотоэлектронной эмиссии с учетом особенностей упругого рассеяния. Для этого в выражении (3.14) заменим длину свободного неупругого пробега фотоэлектронов на эффективную длину затухания Λ_{in} . Спектральная интенсивность потока фотоэлектронов, рожденных в полубесконечном слое мишени, задается выражением:

$$\mathbf{Q}_{inf} = n_0 \cdot \omega_{ion}(\gamma) \cdot \Lambda_{in} \cdot (\mathbf{E} - \mathbf{A})^{-1}, \quad (3.15)$$

Спектральная интенсивность потока фотоэлектронов от модели многослойной мишени с гладкими плоскопараллельными слоями (рисунок 3.5) описывается выражением:

$$\begin{aligned} \mathbf{Q} &= (\mathbf{Q}_{123} + \mathbf{Q}_{23} + \mathbf{Q}_3) \cdot \mathbf{D}, \\ \mathbf{Q}_{123} &= \mathbf{Q}_{inf1} \cdot \mathbf{T}_2 \cdot \mathbf{T}_3, \\ \mathbf{Q}_{23} &= \mathbf{Q}_{inf2} \cdot (\mathbf{E} - \mathbf{T}_2) \cdot \mathbf{T}_3, \\ \mathbf{Q}_3 &= \mathbf{Q}_{inf3} \cdot (\mathbf{E} - \mathbf{T}_3), \end{aligned} \quad (3.16)$$

где \mathbf{Q}_{123} – функция рождения фотоэлектронов в первом слое и их прохождения сквозь слои 2, 3; $\mathbf{D} = \begin{bmatrix} 1/h \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}$ – вектор-столбец дельта-функция размерностью сетки по потерям энергии с шагом сетки h ; функции пропускания \mathbf{T}_i определяются выражением (3.14).

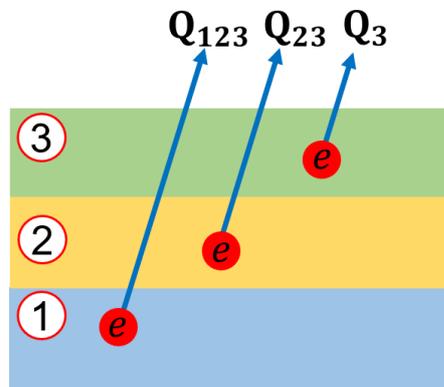


Рисунок 3.5. Модель мишени с плоскопараллельными слоями. Цифрами показана нумерация слоев, красными кругами – области рождения фотоэлектронов

3.3.2. Функция фотоэлектронной эмиссии с учетом эффекта затенения поверхности от многослойной мишени с периодическими наноструктурами на поверхности

При рассмотрении многослойной мишени, поверхность которой состоит из периодически повторяющихся островковых наноструктур одинакового размера, неоднородности можно описать тремя параметрами (для двумерного случая): d_3 – толщина слоя, l_0 – линейные размеры наноструктур и $\alpha = l_0/l$ – степень заполнения поверхностного слоя. Для трехмерного случая вместо линейных размеров вводится площадь островков S_0 и степень заполнения поверхности определяется $\alpha = S_0/S$. На рисунке 3.6 представлена модель многослойной мишени с периодическими наноструктурами в поверхностном слое. В первом случае фотоэлектроны вылетают под нормальным углом вылета (а), а втором – под произвольным углом (б). Цифрами показана нумерация слоев, красными кругами – области рождения фотоэлектронов.

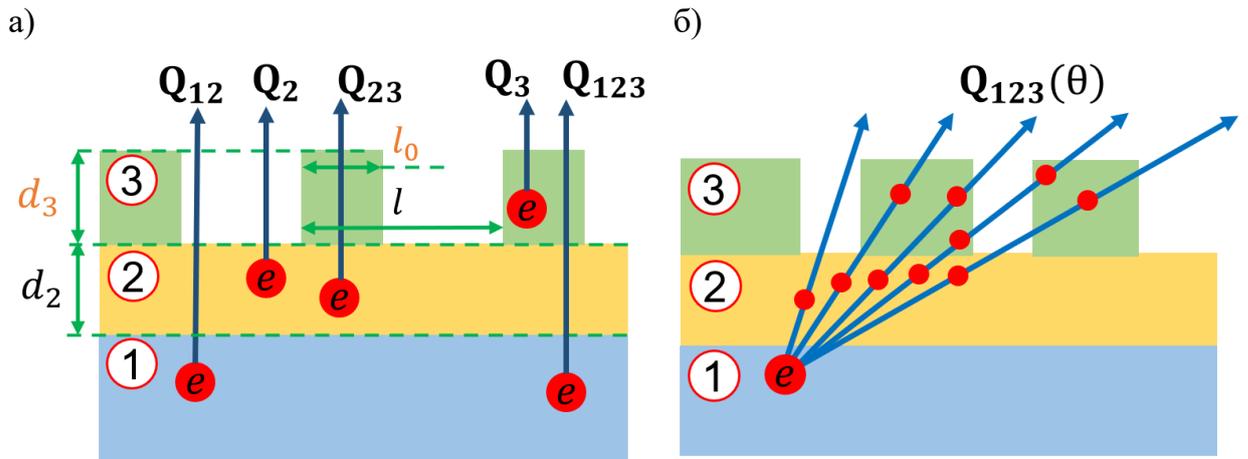


Рисунок 3.6. Модель многослойной мишени с периодическими наноструктурами в поверхностном слое: а) для нормального вылета фотоэлектронов, б) для вылета фотоэлектронов под произвольным углом. Цифрами показана нумерация слоев, красными кругами – области рождения фотоэлектронов

Функция фотоэлектронной эмиссии для нормального вылета фотоэлектронов $\theta = 90^\circ$ (рисунок 3.6, а) определяется выражением:

$$\begin{aligned} Q_{\Sigma}^{\text{без затен}} &= [\alpha \cdot (Q_{123} + Q_{23} + Q_3) + (1 - \alpha) \cdot (Q_{12} + Q_2)] \cdot D, \\ Q_{123} &= Q_{\text{inf1}} \cdot T_2 \cdot T_3, \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$Q_{23} = Q_{inf2} \cdot (E - T_2) \cdot T_3,$$

$$Q_3 = Q_{inf3} \cdot (E - T_3),$$

$$Q_{12} = Q_{inf1} \cdot T_2,$$

$$Q_2 = Q_{inf2} \cdot (E - T_2),$$

причем функции пропускания T_i определяются выражением (3.14).

Спектральная интенсивность потока фотоэлектронов для произвольных углов вылета без учета затенения определяется выражениями (3.17), (3.14) и (3.15). Подобный подход был рассмотрен для двухслойной модели мишени в работе [190].

При определении функции фотоэлектронной эмиссии для произвольных углов (см. рисунок 3.6, б) необходимо учитывать эффекты затенения поверхности (см. параграф 3.2). На рисунке 3.7 приведены различные траектории движения фотоэлектронов (для одного из случаев вылета фотоэлектронов, определяемого выражением (3.18)) в трехслойной мишени, в которой поверхностный слой содержит периодические наноструктуры. Для нахождения функции фотоэлектронной эмиссии неоднородный слой разделяется на условные области (отделены штриховыми линиями на рисунке 3.7), в каждой из которых неупругое рассеяние описывается одной функцией пропускания, и для каждой отдельно определяется выражение эмиссии e^i . При рассмотрении каждой области необходимо учитывать разные места рождения фотоэлектронов (в слоях 1, 2 и 3).

$$\theta \leq \min \left(\arctg \left(\frac{l_0}{d_3} \right), \arctg \left(\frac{l_1}{d_3} \right) \right) \quad (3.18)$$

где $l_1 = l - l_0$ – расстояние между поверхностными наноструктурами.

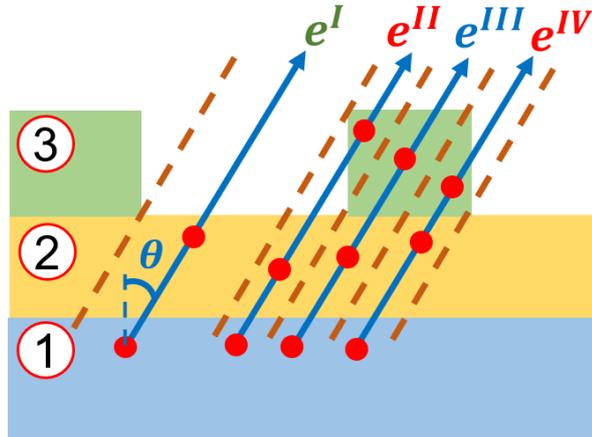


Рисунок 3.7. Траектории движения фотоэлектронов (для одного из случаев вылета фотоэлектронов, определяемого выражением (3.18)) в трехслойной мишени, в которой поверхностный слой содержит периодические наноструктуры. Штриховой линией разделены условные области, с характерными параметрами рассеяния

Функция фотоэлектронной эмиссии для случая, удовлетворяющего условию (3.18), определяется выражением:

$$\mathbf{Q}_{\Sigma}^{\text{с затен}} = (\mathbf{e}^{\text{I}} + \mathbf{e}^{\text{II}} + \mathbf{e}^{\text{III}} + \mathbf{e}^{\text{IV}}) \cdot \mathbf{D}, \quad (3.19)$$

$$\mathbf{e}^{\text{I}} = (1 - \alpha) \cdot \frac{l_1 - d_3 \cdot \text{tg} \theta}{l_1} \cdot \cos \theta \cdot$$

$$\cdot \left[\mathbf{Q}_{\text{inf1}} \cdot \expm \left(-\frac{d_2 \cdot \mathbf{W}_2}{\cos \theta} \right) + \mathbf{Q}_{\text{inf2}} \cdot \left(\mathbf{E} - \expm \left(-\frac{d_2 \cdot \mathbf{W}_2}{\cos \theta} \right) \right) \right],$$

$$\mathbf{e}^{\text{II}} = (1 - \alpha) \cdot \frac{d_3 \cdot \text{tg} \theta}{l_1} \cdot (\mathbf{e}_{123}^{\text{II}} + \mathbf{e}_{23}^{\text{II}}) + \mathbf{e}_3^{\text{II}},$$

$$\mathbf{e}_{123}^{\text{II}} = \mathbf{Q}_{\text{inf1}} \cdot \cos \theta \cdot \expm \left(-\frac{d_2 \cdot \mathbf{W}_2}{\cos \theta} \right) \cdot \left(\mathbf{E} - \expm \left(-\frac{d_3 \cdot \mathbf{W}_3}{\cos \theta} \right) \right),$$

$$\mathbf{e}_{23}^{\text{II}} = \mathbf{Q}_{\text{inf2}} \cdot \cos \theta \cdot \left(\mathbf{E} - \expm \left(-\frac{d_3 \cdot \mathbf{W}_3}{\cos \theta} \right) \right) \cdot \left[d_2 \cdot \mathbf{E} - \frac{\cos \theta}{\mathbf{W}_2} \cdot \left(\mathbf{E} - \expm \left(-\frac{d_2 \cdot \mathbf{W}_2}{\cos \theta} \right) \right) \right],$$

$$\mathbf{e}_3^{\text{II}} = \mathbf{Q}_{\text{inf3}} \cdot \frac{1}{l_1 + l_0} \left[d_3 \sin \theta \cdot \mathbf{E} - \frac{\sin 2\theta}{2\mathbf{W}_3} \cdot \left(\mathbf{E} - \expm \left(-\frac{d_3 \cdot \mathbf{W}_3}{\cos \theta} \right) \right) \right],$$

$$\mathbf{e}^{\text{III}} = \alpha \cdot \frac{l_0 - d_3 \cdot \text{tg} \theta}{l_0} \cdot (\mathbf{e}_{123}^{\text{III}} + \mathbf{e}_{23}^{\text{III}} + \mathbf{e}_3^{\text{III}})$$

$$\mathbf{e}_{123}^{\text{III}} = \mathbf{Q}_{\text{inf1}} \cdot \cos \theta \cdot \expm \left(-\frac{d_2 \cdot \mathbf{W}_2}{\cos \theta} \right) \cdot \expm \left(-\frac{d_3 \cdot \mathbf{W}_3}{\cos \theta} \right),$$

$$\mathbf{e}_{23}^{\text{III}} = \mathbf{Q}_{\text{inf2}} \cdot \cos \theta \cdot \left(\mathbf{E} - \expm \left(-\frac{d_2 \cdot \mathbf{W}_2}{\cos \theta} \right) \right) \cdot \expm \left(-\frac{d_3 \cdot \mathbf{W}_3}{\cos \theta} \right),$$

$$\mathbf{e}_3^{\text{III}} = \mathbf{Q}_{\text{inf3}} \cdot \cos \theta \cdot \left(\mathbf{E} - \expm \left(-\frac{d_3 \cdot \mathbf{W}_3}{\cos \theta} \right) \right),$$

$$\mathbf{e}^{\text{IV}} = \mathbf{e}^{\text{II}},$$

где $\mathbf{W}_i = \mathbf{E} - \mathbf{A}_i / \Lambda_{\text{ini}}$.

Для многократного затенения поверхности, то есть когда поток фотоэлектронов несколько раз проходит область вещества и вакуума, что соответствует выражению (3.20) для одного из случаев, фотоэлектронная эмиссия определяется выражением (3.21).

$$\left\{ \begin{array}{l} \arctg\left(\frac{l_1}{d}\right) < \theta \leq \arctg\left(\frac{l_0}{d}\right), \\ \max\left(\arctg\left(\frac{l_1}{d}\right), \arctg\left(\frac{l_0}{d}\right)\right) < \theta \leq \arctg\left(\frac{l_0+l_1}{d}\right), \\ \arctg\left(\frac{l_1+l_0}{d}\right) < \theta \leq \arctg\left(\frac{l_0+2l_1}{d}\right). \end{array} \right. \quad (3.20)$$

$$\mathbf{Q}_{\Sigma}^{\text{затен}} = (\mathbf{e}^{\text{I}} + \mathbf{e}^{\text{II}} + \mathbf{e}^{\text{III}} + \mathbf{e}^{\text{IV}}) \cdot \mathbf{D}, \quad (3.21)$$

$$\left[\begin{array}{l} \mathbf{e}^{\text{I}} = \alpha \cdot \frac{l_0 - d_3 \cdot \operatorname{tg} \theta}{l_0} \cdot (\mathbf{e}_{123}^{\text{I}} + \mathbf{e}_{23}^{\text{I}} + \mathbf{e}_3^{\text{I}}), \\ \mathbf{e}_{123}^{\text{I}} = \mathbf{Q}_{\text{inf1}} \cdot \cos \theta \cdot \exp\left(-\frac{d_2 \cdot \mathbf{W}_2}{\cos \theta}\right) \cdot \exp\left(-\frac{d_3 \cdot \mathbf{W}_3}{\cos \theta}\right), \\ \mathbf{e}_{23}^{\text{I}} = \mathbf{Q}_{\text{inf2}} \cdot \cos \theta \cdot \left(\mathbf{E} - \exp\left(-\frac{d_2 \cdot \mathbf{W}_2}{\cos \theta}\right)\right) \cdot \exp\left(-\frac{d_3 \cdot \mathbf{W}_3}{\cos \theta}\right), \\ \mathbf{e}_3^{\text{I}} = \mathbf{Q}_{\text{inf3}} \cdot \cos \theta \cdot \left(\mathbf{E} - \exp\left(-\frac{d_3 \cdot \mathbf{W}_3}{\cos \theta}\right)\right), \\ \\ \mathbf{e}^{\text{II}} = \alpha \cdot \frac{l_1}{l_0} \cdot (\mathbf{e}_{123}^{\text{II}} + \mathbf{e}_{23}^{\text{II}}) + \mathbf{e}_3^{\text{II}}, \\ \mathbf{e}_{123}^{\text{II}} = \mathbf{Q}_{\text{inf1}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \cos \theta \cdot \exp\left(-\frac{d_2 \cdot \mathbf{W}_2}{\cos \theta}\right) \cdot \left(\mathbf{E} + \exp\left[-\left(2 \frac{d_3}{\cos \theta} - \frac{l_1}{\sin \theta}\right) \mathbf{W}_3\right]\right), \\ \mathbf{e}_{23}^{\text{II}} = \mathbf{Q}_{\text{inf2}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \cos \theta \cdot \left(\mathbf{E} - \exp\left(-\frac{d_2 \cdot \mathbf{W}_2}{\cos \theta}\right)\right) \cdot \left(\mathbf{E} + \exp\left[-\left(2 \frac{d_3}{\cos \theta} - \frac{l_1}{\sin \theta}\right) \mathbf{W}_3\right]\right), \\ \mathbf{e}_3^{\text{II}} = \mathbf{Q}_{\text{inf3}} \cdot \frac{1}{l_0 + l_1} \cdot \left[l_1 \cos \theta \cdot \mathbf{E} - \frac{\sin 2\theta}{2\mathbf{W}_3} \cdot \exp\left(-\frac{d_3 \cdot \mathbf{W}_3}{\cos \theta}\right) \cdot \left(\exp\left(-\frac{l_1 \cdot \mathbf{W}_3}{\sin \theta}\right) - \mathbf{E}\right)\right], \end{array} \right.$$

$$\left[\begin{array}{l}
 \mathbf{e}^{\text{III}} = \alpha \cdot \frac{d_3 \cdot \text{tg} \theta - l_1}{l_0} \cdot (\mathbf{e}_{123}^{\text{III}} + \mathbf{e}_{23}^{\text{III}} + \mathbf{e}_3^{\text{III}}) \\
 \mathbf{e}_{123}^{\text{III}} = \mathbf{Q}_{\text{inf}1} \cdot \cos \theta \cdot \exp\left(-\frac{d_2 \cdot \mathbf{W}_2}{\cos \theta}\right) \cdot \exp\left(-\frac{(d_3 - l_1 \text{ctg} \theta) \cdot \mathbf{W}_3}{\cos \theta}\right), \\
 \mathbf{e}_{23}^{\text{III}} = \mathbf{Q}_{\text{inf}2} \cdot \cos \theta \cdot \left(\mathbf{E} - \exp\left(-\frac{d_2 \cdot \mathbf{W}_2}{\cos \theta}\right)\right) \cdot \exp\left(-\frac{(d_3 - l_1 \text{ctg} \theta) \cdot \mathbf{W}_3}{\cos \theta}\right), \\
 \mathbf{e}_3^{\text{III}} = \mathbf{Q}_{\text{inf}3} \cdot \cos \theta \cdot \left(\mathbf{E} - \exp\left(-\frac{(d_3 - l_1 \text{ctg} \theta) \cdot \mathbf{W}_3}{\cos \theta}\right)\right), \\
 \mathbf{e}^{\text{IV}} = \mathbf{e}^{\text{II}},
 \end{array} \right.$$

Если слои 2 и 3 имеют одинаковый химический состав, то в выражениях (3.19) и (3.21): $\mathbf{W}_2 = \mathbf{W}_3$ и $\mathbf{Q}_{\text{inf}2} = \mathbf{Q}_{\text{inf}3}$.

На рисунке 3.8 представлена функция фотоэлектронной эмиссии с учетом эффектов затенения поверхности $\mathbf{Q}_{\Sigma}^{\text{с затен}}$ (выражение (3.19)) и без них $\mathbf{Q}_{\Sigma}^{\text{без затен}}$ (выражение (3.17)) для линии Nb 3d от неоднородной многослойной мишени (модель представлена на рисунке 3.6), в которой слой 1 состоит из металлического ниобия, слои 2 и 3 – пентаоксида ниобия (Nb_2O_5). Функции получены для угла вылета фотоэлектронов $\theta = 40^\circ$. При моделировании заданы параметры поверхностных слоев: $l_0 = 2$ нм, $\alpha = 0,7$, $d_3 = 1$ нм и $d_2 = 2$ нм.

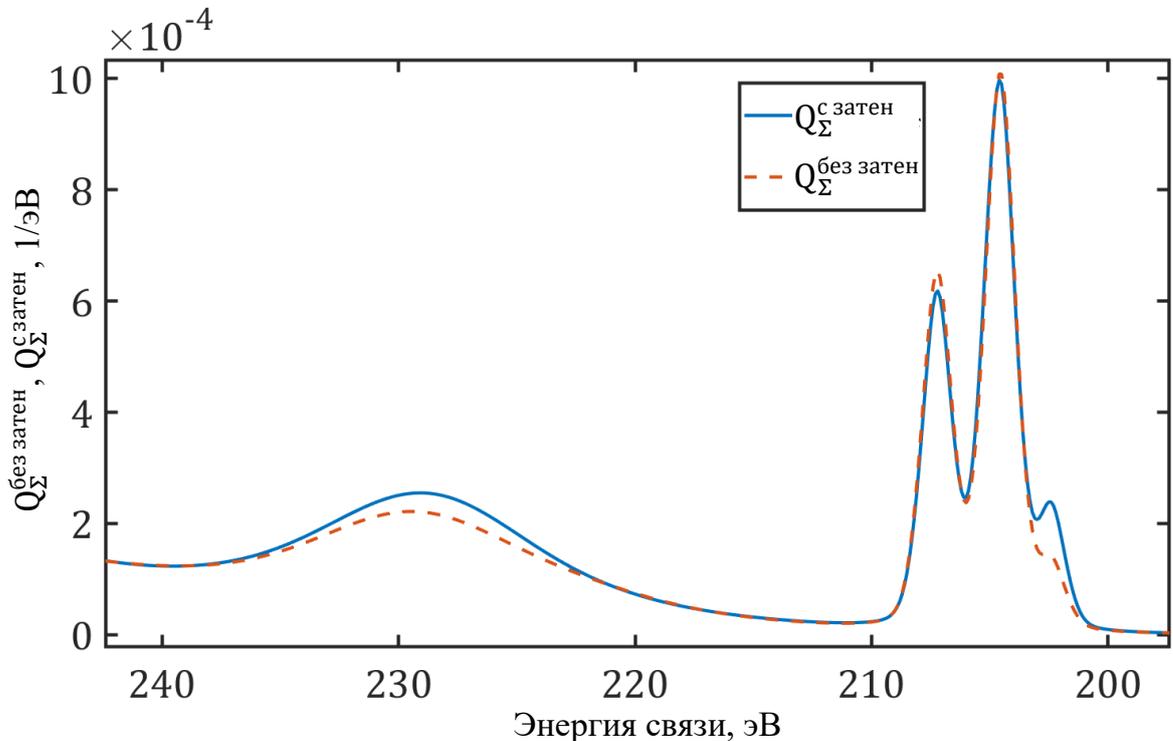


Рисунок 3.8. Фотоэлектронная эмиссия линии Nb 3d в области энергии связи от 193 до 243 эВ для угла зондирования 40° от неоднородной многослойной мишени (рисунок 3.6), в которой слой 1 состоит из металлического ниобия, слои 2 и 3 – Nb_2O_5

На рисунке 3.9 представлены функции фотоэлектронной эмиссии для углов $\theta = 40^\circ, 55^\circ, 70^\circ$ от той же мишени. Наблюдается не только значительное изменение интенсивности пиков, но различие в их формах. Например, при $\theta = 70^\circ$ в спектре практически отсутствует парциальный пик с энергией связи 202.4 эВ, который соответствует металлическому ниобию. При нормальном вылете фотоэлектронов вклад этого пика является наибольшим.

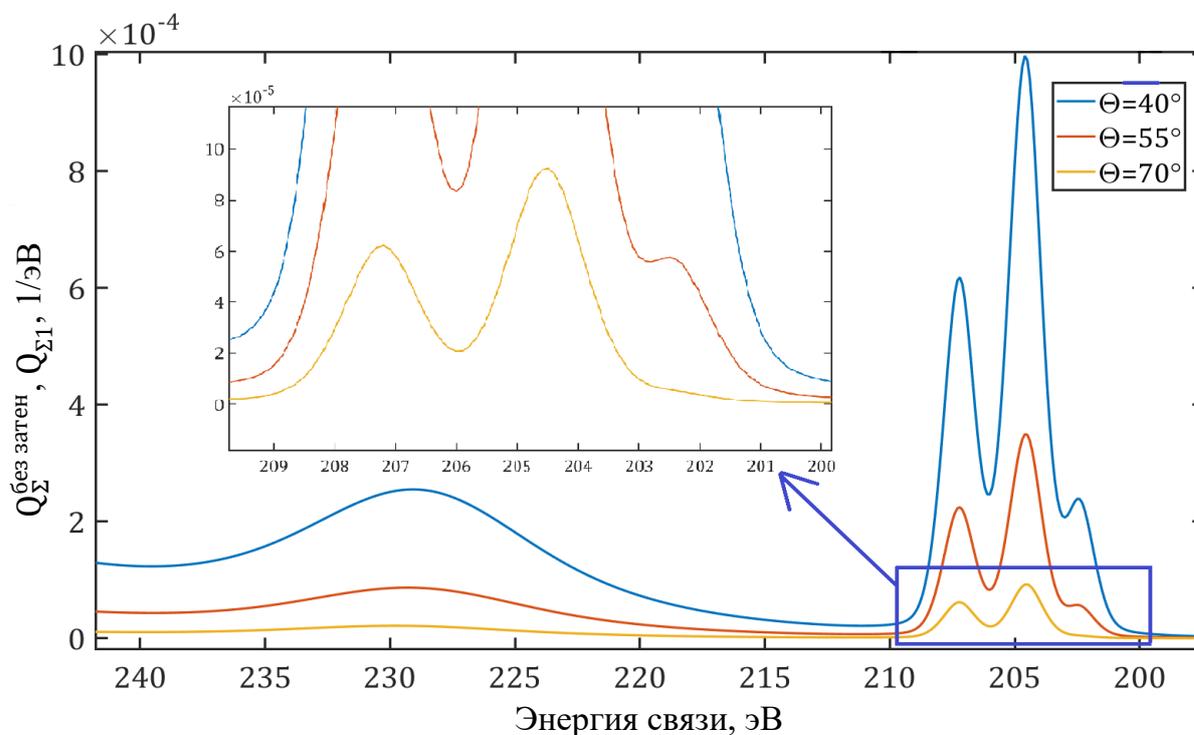


Рисунок 3.9. Фотоэлектронная эмиссия линии Nb 3d в области энергии связи от 195 до 243 эВ от неоднородной многослойной мишени (рисунок 3.6): слой 1 состоит из Nb; слои 2 и 3 – Nb_2O_5 . В окне – увеличенная часть в области от 200 до 209 эВ

Вышеописанный метод расчета функции фотоэлектронной эмиссии от многослойной мишени, поверхность которой содержит периодически повторяющиеся наноструктуры, позволяет определить эмиссию для различных углов вылета фотоэлектронов с учетом эффектов затенения поверхности. Эти выражения могут лежать в основе алгоритма послойного анализа поверхности, позволяющего решить

обратную задачу по интерпретации экспериментальных рентгеновских фотоэлектронных спектров.

3.3.3. Особенности применения метода расчета спектров, основанного на модели мишени с периодическими наноструктурами на поверхности, для решения обратной задачи

Для применения данного метода потребуются как минимум три экспериментальных рентгеновских фотоэлектронных спектра, снятых под различными углами зондирования. Такое количество данных объясняется количеством параметров неоднородного поверхностного слоя мишени (толщина слоя, размеры наноструктур, степень заполнения поверхности). Углы зондирования должны быть подобраны так, чтобы функции фотоэлектронных эмиссий определялись различными по виду выражениями. Например, под нормальным углом зондирования, углом, близким к скользящему, и промежуточным углом. При этом стоит учитывать, что при скользящих углах, помимо значительного увеличения области зондирования образца, увеличивается вклад поверхностных эффектов, возникающих на границе раздела двух сред: неоднородный слой – вакуум.

Стоит отметить, такой метод является трудоемким и сопряжен с вычислительными трудностями, связанными с решением одновременно трех различных систем уравнений, определяющих функции фотоэлектронной эмиссии для трех углов зондирования. Это означает, что необходимо выполнить последовательный подбор параметров поверхностного слоя мишени так, чтобы расчетный спектр удовлетворительно описывал экспериментальный рентгеновский фотоэлектронный спектр.

Для оптимального выбора начальных условий в задаче подбора параметров поверхностного слоя предлагается следующий подход. Сначала рассчитываются отношения интенсивностей линий экспериментальных рентгеновских фотоэлектронных спектров, полученных для различных углов зондирования. Потом на основе вышеописанных расчетных выражений определяются теоретические зависимости отношения функций фотоэлектронной эмиссии с учетом эффектов затенения поверхности для двух углов вылета фотоэлектронов от различных параметров поверхностного слоя: толщины слоя, размера наноструктур и степени их заполнения поверхности. При расчете функций эмиссии углы вылета фотоэлектронов задаются равными

экспериментальным углам зондирования. По теоретическим кривым определяются «приблизительные» начальные параметры поверхностного слоя, соответствующие рассчитанным отношениям интенсивностей линий экспериментальных спектров. Затем продолжается процедура подбора параметров.

Зависимость отношения функций фотоэлектронной эмиссии для углов 70° и 0° от различных толщин периодического поверхностного слоя d_3 многослойной мишени (рисунок 3.6) приведена на рисунке 3.10. При толщинах поверхностного слоя более 0.5 нм начинает наблюдаться влияние эффектов затенения поверхности. С увеличением толщины поверхностного слоя вклад этих эффектов становится значительным. Только при достижении определенной толщины поверхностного слоя, при которой возникают эффекты многократного затенения, отношение интенсивностей практически не изменяется. Это наблюдается при толщинах более 8 нм, для случая, представленного на рисунке 3.10.

Различие в отношениях интенсивностей для разных углов вылета фотоэлектронов, рассчитанных с учетом эффектов затенения и без их учета, может достигать до 40%, что, в свою очередь, приведет к неправильной интерпретации экспериментальных рентгеновских фотоэлектронных спектров.

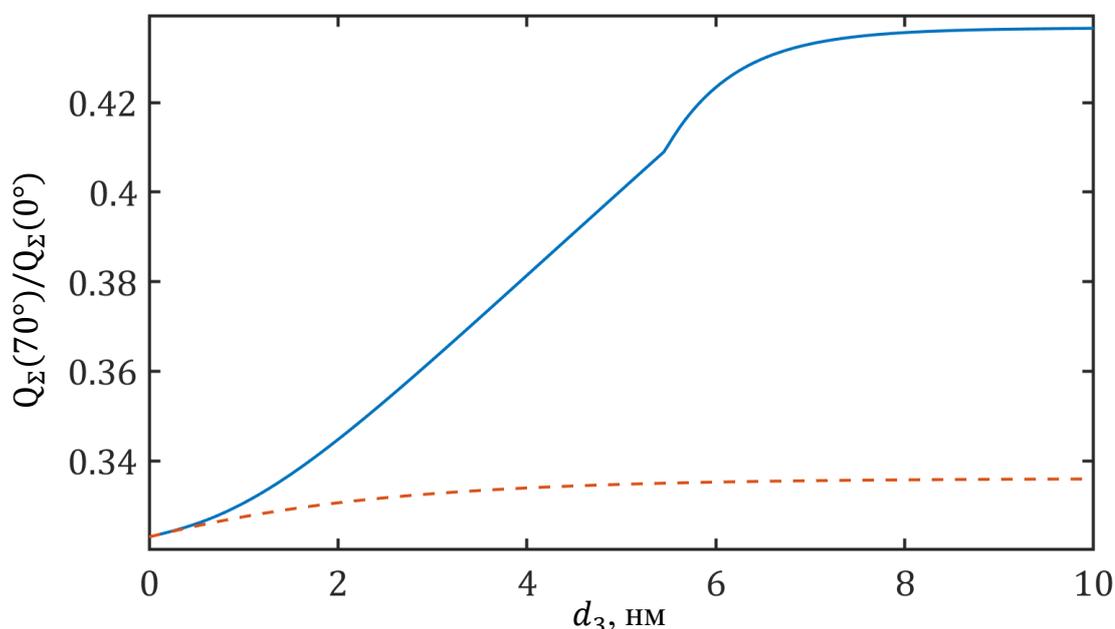


Рисунок 3.10. Отношение функций фотоэлектронной эмиссии для углов 70° и 0° для различных толщин периодического поверхностного слоя d_3 многослойной мишени (модель представлена на рисунке 3.6). Сплошной линией показан расчет с

учетом эффектов затенения поверхности ($Q_{\Sigma}^{\text{затен}}$), штриховой – без их учета ($Q_{\Sigma}^{\text{без затен}}$). Параметры мишени: $l_0 = 35$ нм, $\alpha = 0,7$, $d_2 = 3$ нм

Применение вышеописанного метода ограничивается рассмотрением неоднородных мишеней, поверхность которых содержит одинаковые периодические наноструктуры. При исследовании образцов со случайной шероховатостью поверхности, включая другие формы наноструктур, результаты послойного анализа получаются сильно приближенными и далекими от действительных параметров поверхностного слоя.

В рамках развития данного подхода может быть рассмотрена усовершенствованная модель мишени, в которой поверхностный слой представлен набором прямоугольных параллелепипедов различного размера, но одинакового химического состава. Функция фотоэлектронной эмиссии определяется выражением (3.22). Этот подход в некоторых случаях лишь частично учитывает сложные эффекты многократного затенения поверхности, связанные с поочередным прохождением потока фотоэлектронов через области, содержащие наноструктуры различного размера.

$$Q_{\Sigma} = \sum_{i=1}^N \beta_i \cdot Q_{\Sigma}^{\text{затен}}, \quad (3.22)$$

где β_i – весовой коэффициент.

3.4. Расчет энергетических фотоэлектронных спектров от многослойных мишеней с наноразмерной стохастической поверхностью

3.4.1. Функции рождения и пропускания сквозь стохастический поверхностный слой

При исследовании образцов, поверхность которых является негладкой и не содержит наноструктуры одинаковой формы и размера, возникает необходимость рассмотрения других, более универсальных моделей мишени. Как правило, реальные поверхности тонких и ультратонких пленок содержат разнообразный рельеф, напоминающий ландшафт горной местности, то есть встречаются «горы» и «впадины» разных размеров.

Для описания такой поверхности предлагается модель многослойной мишени со стохастической поверхностью (рисунок 3.11). Предполагается, что размеры наноструктур на поверхности подчиняются нормальному распределению Гаусса.

Плотность вероятности распределения толщины слоя d определяется тремя параметрами (рисунок 3.12): дисперсией толщины слоя σ , средней толщиной $d_{\text{ср}}$ и максимальной толщиной $d_{\text{макс}}$, и задается выражением (3.23).

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot \sigma^2}} e^{-\frac{(d-d_{\text{ср}})^2}{(2\cdot\sigma)^2}}, \quad (3.23)$$

Для ограничения размера поверхностного слоя вводится условие нормировки плотности вероятности нормального распределения Гаусса:

$$\int_0^{d_{\text{макс}}} P(z) dz = 1, \quad (3.24)$$

где z – случайная величина. Минимальная толщина слоя составляет 0 нм, а максимальная – $d_{\text{макс}}$.

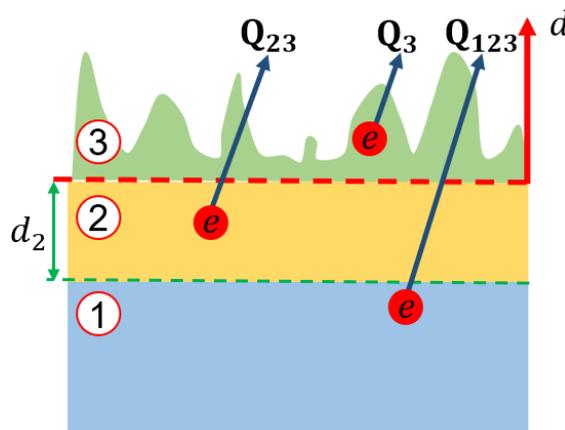


Рисунок 3.11. Модель многослойной мишени со стохастическим поверхностным слоем мишени. Цифрами показана нумерация слоев, красными кругами – области рождения фотоэлектронов

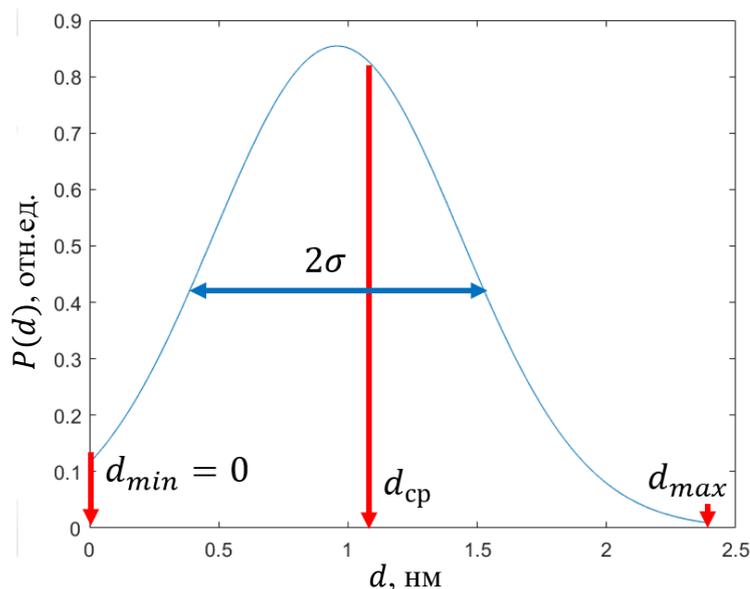


Рисунок 3.12. Вид функции плотности вероятности распределения толщины поверхностного стохастического слоя, нормированной в пределах от 0 до d_{\max}

Для определения функции пропускания сквозь стохастический поверхностный слой $T_{\text{стохаст}}$ важна именно длина траектории движения потока фотоэлектронов в веществе (рисунок 3.13). При нормальном вылете фотоэлектронов их путь описывается нормальным распределением толщин слоя. При различных углах вылета частиц длина траектории их движения будет разной для одной и той же поверхности.

Функция пропускания сквозь стохастический поверхностный слой определяется тремя его параметрами (d_{\max} , $d_{\text{ср}}$, σ), углом вылета фотоэлектронов θ и величиной потерь их энергии Δ .

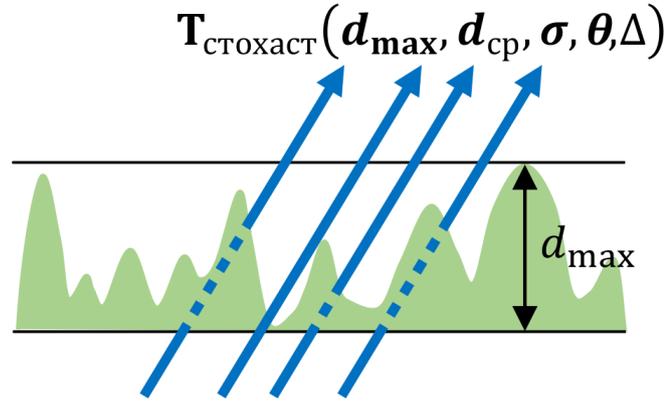


Рисунок 3.13. Траектория движения потока фотоэлектронов сквозь стохастический слой

Функция пропускания сквозь стохастический поверхностный слой определяется интегральным выражением:

$$T_{\text{стохаст}}(d_{\max}, d_{\text{ср}}, \sigma, \theta, \Delta) = \int_0^{d_{\max}(\theta)} \frac{1}{\sqrt{2\pi \cdot \sigma(\theta)^2}} e^{-\frac{(-z-d_{\text{ср}}(\theta))^2}{(2 \cdot \sigma(\theta))^2}} \times \exp\left(-(\mathbf{E} - \mathbf{A}) \frac{z}{\Lambda_{in}}\right) dz. \quad (3.25)$$

Для получения аналитического решения выражения (3.24) перейдем к безразмерным величинам $\tau = d/\lambda_{in}$; $\tau_{\max} = d_{\max}/\lambda_{in}$; $\tau_{\text{ср}} = d_{\text{ср}}/\lambda_{in}$; σ/λ_{in} , и введем коэффициенты:

$$G_1 = \frac{\lambda_{in}}{\sigma\sqrt{2\pi}}, \quad G_2 = \frac{1}{\left(2 \frac{\sigma}{\lambda_{in}}\right)^2}, \quad \mathbf{D} = \frac{\mathbf{E} - \mathbf{A}}{2G_2} - \tau_{\text{ср}}\mathbf{E}, \quad \mathbf{m} = \mathbf{D}^2 - (\tau_{\text{ср}}\mathbf{E})^2.$$

Преобразовав подынтегральное, получим:

$$\mathbf{T}_{\text{стохаст}} \left(\tau_{\text{max}}, \tau_{\text{cp}}, \sigma/\lambda_{\text{in}}, \boldsymbol{\theta}, \Delta \right) = G_1 \mathbf{expm}(G_2 \mathbf{m}) \int_0^{\tau_{\text{max}}} \mathbf{expm}(-G_2(\tau + \mathbf{D})^2) d\tau.$$

Интеграл $\int_0^{\tau_{\text{max}}} \dots d\tau$ преобразуем в сумму функций ошибок $\text{erf}(\dots)$, которые представим в виде сходящегося ряда. Тогда получим аналитическое выражение функции пропускания фотоэлектронов:

$$\mathbf{T}_{\text{стохаст}}(\dots) = \frac{G_1}{\sqrt{G_2}} e^{\mathbf{m} \cdot G_2} \left[\sum_{k=1}^{\infty} L(\sqrt{G_2}(\mathbf{D} + \tau_{\text{max}} \mathbf{E}))^{2k-1} - \sum_{k=1}^{\infty} L(\sqrt{G_2} \mathbf{D})^{2k-1} \right], \quad (3.26)$$

где $L = \frac{(-1)^{k+1}}{(2k-1) \cdot (k-1)!}$. Для уменьшения времени расчета допустимо верхний предел суммы рядов ограничить 50-ю членами. При этом погрешность расчета будет составлять менее 0.01%.

Функция рождения фотоэлектронов в стохастическом слое определяется выражением (3.27). Учитывается, что фотоэлектроны рождаются в каждой точке поверхностного слоя и продолжают свое движение в материале, тем самым рассеиваясь. При этом чем ближе к поверхности происходит рождение, тем меньше путь в веществе пролетает частица.

$$\mathbf{Q}_3 = \mathbf{Q}_{\text{inf3}} \int_0^{\tau_{\text{max}}} d\tau \int_0^{\tau} P(-\tau + \tau') \mathbf{expm}(-\tau' \cdot (\mathbf{E} - \mathbf{A})) d\tau', \quad (3.27)$$

Выполнив вышеописанные преобразования и введя дополнительную замену $\mathbf{R} = \tau_{\text{max}} \cdot \mathbf{E} - \mathbf{D}$, получим аналитическое выражение функции рождения потока фотоэлектронов в стохастическом поверхностном слое:

$$\mathbf{Q}_3 = \mathbf{Q}_{\text{inf3}} \frac{G_1}{\sqrt{G_2}} e^{\mathbf{m} \cdot G_2} \left[\left(\tau_{\text{max}} \cdot \mathbf{E} - \frac{\mathbf{D}}{\sqrt{G_2}} \right) \sum_{k=1}^{\infty} \left(L(\sqrt{G_2} \mathbf{D})^{2k-1} \right) + \right. \\ \left. + \mathbf{R} \sum_{k=1}^{\infty} \left(L(\sqrt{G_2} \mathbf{R})^{2k-1} \right) - \frac{e^{-G_2 \mathbf{D}^2} + e^{-G_2 \mathbf{R}^2}}{2G_2} \right], \quad (3.28)$$

Функция фотоэлектронной эмиссии от модели многослойной мишени со стохастическим поверхностным слоем (рисунок 3.11) определяется выражением:

$$\begin{aligned} \mathbf{Q} &= (\mathbf{Q}_{123} + \mathbf{Q}_{23} + \mathbf{Q}_3) \cdot \mathbf{D}, \\ \mathbf{Q}_{123} &= \mathbf{Q}_{\text{inf1}} \cdot \mathbf{T}_2 \cdot \mathbf{T}_3, \\ \mathbf{Q}_{23} &= \mathbf{Q}_{\text{inf2}} \cdot (\mathbf{E} - \mathbf{T}_2) \cdot \mathbf{T}_3, \end{aligned} \quad (3.29)$$

3.4.2. Аprobация расчетной модели многослойной мишени со стохастическим поверхностным слоем методом Монте-Карло

Для апробации методики расчета рентгеновского фотоэлектронного спектра от многослойной мишени со стохастическим поверхностным слоем проведено компьютерное моделирование методом Монте-Карло. Моделирование учитывает заложенные в него процессы и приближения. При моделировании траектории частиц в среде рассчитываются прямым методом [213]. Процесс моделирования состоит из следующих этапов:

1. для учета особенностей рентгеновской пушки, а именно возникновения спутных пиков, разыгрывается начальная энергия фотоэлектронов. Для магниевого анода набор наиболее вероятных энергий характеристического излучения и их интенсивностей приведены в таблице 3.2;

Таблица 3.2. Наиболее вероятные энергии гамма-квантов и соответствующие им интенсивности

Энергия фотона, эВ	Интенсивность, отн.ед.
1256.3	66.67
1256.0637	33.33
1264.7	8.0
1266.5	4.1

2. определяются начальная координата и направление движения фотоэлектрона;

3. разыгрывается длина пробега частицы и точка рассеяния в среде;

4. определяются параметры неупругого рассеяния: вид рассеяния (объемное или поверхностное), количество потерянной энергии фотоэлектроном в одном акте рассеяния, кратность рассеяния и потери энергии в каждом акте. Затем вычисляется новая энергия фотоэлектрона. Далее алгоритм действий повторяется, начиная с третьего пункта;

5. определяются точка пересечения границы слоев и новая точка рассеяния. Далее алгоритм действий повторяется, начиная с четвертого пункта. Основная сложность возникает при нахождении точки пересечения траектории частицы с границей шероховатого поверхностного слоя. Для этого рассматривается следующий подход:

а. генерируется стохастическая поверхность. Это можно сделать, например, по известному трехмерному АСМ-изображению шероховатого поверхностного слоя, полученному с помощью атомно-силового микроскопа. Используя это изображение, рассчитывается плотность вероятности распределения толщины слоя $P(z)$, которая задается выражением 3.23 (данная процедура представлена в параграфе 3.5);

б. рассчитывается пересечение с идеальной поверхностью (без учета шероховатости);

в. учитывается стохастическая шероховатость поверхности. Используя плотность вероятности распределения высот $P(z)$, разыгрывается высота поверхности $z_{\text{стохаст}}$ в точке пересечения. Иллюстрация данного подхода представлена на рисунке 3.15;

г. проверяется пересечение. Сравнивается высота $z_{\text{стохаст}}$ с координатой z частицы в точке пересечения:

- если координата частицы z меньше или равна $z_{\text{стохаст}}$, то частица пересекла поверхность. В этом случае для учета эффекта затенения поверхности определяется, столкнется ли фотоэлектрон повторно с поверхностью. Для этого, используя функцию плотности вероятности распределения высот $P(z)$, разыгрывается новая координата $z_{\text{стохаст}}$ (рисунок 3.14). Если новая координата меньше предыдущей, то дополнительно с помощью случайного числа разыгрывается прохождение сквозь поверхностный слой. В противном случае затенения поверхности не будет;

- если пересечения нет, то продолжается движение частицы до следующей возможной точки пересечения;

б. выполняется проверка окончания траектории движения частицы: если частица покинула мишень, то траектория заканчивается. Информация о частице (последнее местоположение, направление, пробег и энергия) сохраняется для дальнейшей статистической обработки. Если энергия частицы стала меньше заданной минимальной энергии, то траектория обрывается и информация о ней не сохраняется. Далее алгоритм действий повторяется, начиная с первого пункта;

7. выполняется статистическая обработка данных. Поскольку рентгеновский фотоэлектронный спектр формируется фотоэлектронами, попавшими в энергоанализатор, интерес представляет число частиц, попавших в определенные телесный

угол и энергетический диапазон. Вводятся угловая и энергетическая сетки для дальнейшего анализа.

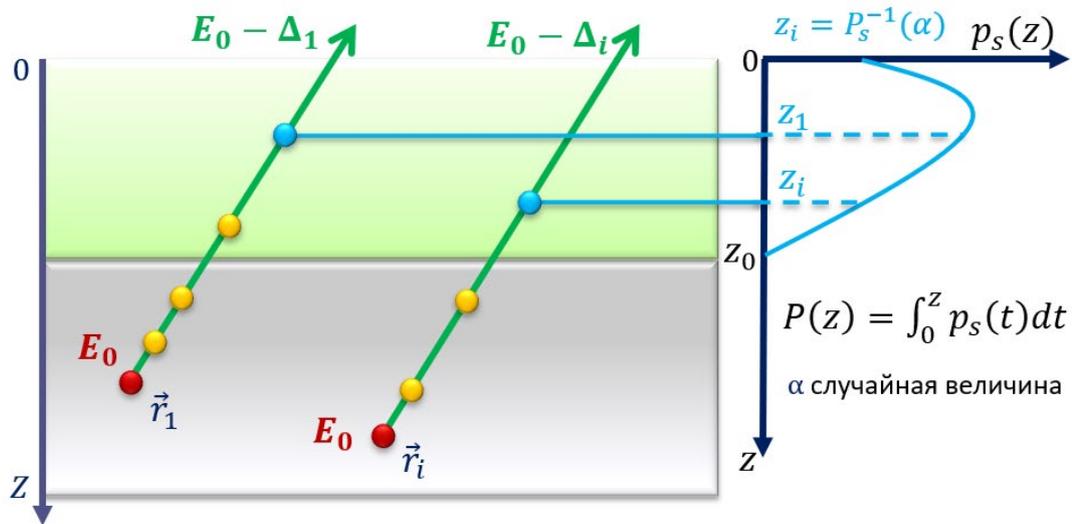


Рисунок 3.14. Моделирование стохастической шероховатости поверхности с помощью плотности вероятности распределения высот $P(z)$

Быстродействие и точность рассматриваемого подхода моделирования зависит от количества рассчитываемых траекторий. Для апробации метода достаточно ограничиться моделированием 10^8 частиц. При этом погрешность расчета составляет порядка 1% при длительности расчета около 20 секунд.

На рисунке 3.15 представлено сравнение фотоэлектронных эмиссий, полученных с помощью численного расчета по модели многослойной мишени со стохастической (сплошная линия) и гладкой (штриховая линия) поверхностью, а также имитационного моделирования Монте-Карло по модели со стохастической поверхностью (ломанная линия). Результаты эмиссии приводятся для трех углов вылета фотоэлектронов, отсчитанных от нормали к поверхности: 0° , 40° , 66° . При моделировании рассматривается трехслойная модель мишени, в которой слой 1 состоит из металлического ниобия, слои 2 и 3 – Nb_2O_5 . Параметры слоев в модели мишени со стохастической поверхностью: слой 2 толщиной 2 нм; слой 3 имеет $d_{\text{max}} = 6$ нм, $\sigma = 4$ нм и $d_{\text{cp}} = 2$ нм. В модели мишени с гладкой поверхностью суммарная толщина слоев 2 и 3 составляет 3 нм.

Полученные результаты позволяют говорить о соответствии методики численного расчета фотоэлектронной эмиссии от многослойной модели со стохастической поверхностью.

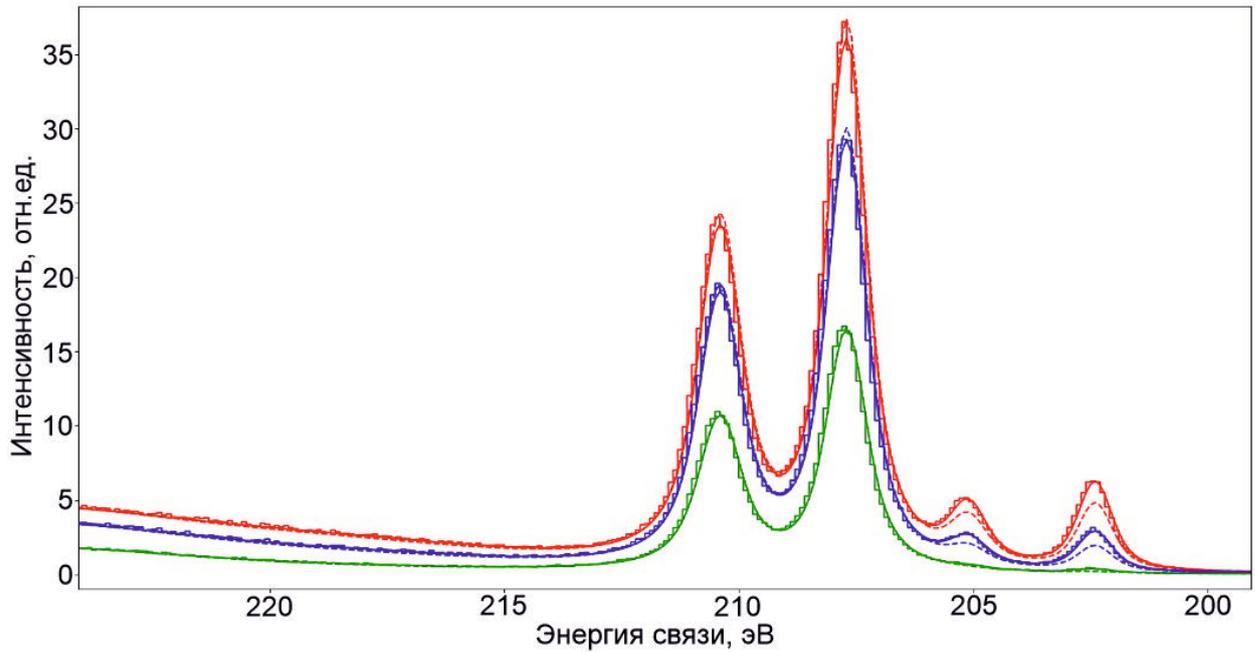


Рисунок 3.15. Фотоэлектронная эмиссия линии Nb 3d, полученная с помощью численного расчета по модели многослойной мишени со стохастической (сплошная линия) и гладкой (штриховая линия) поверхностью, а также имитационного моделирования Монте-Карло по модели со стохастической поверхностью (ломанная линия). Красным цветом показана эмиссия для нормального вылета угла вылета фотоэлектронов (0°); синим – 40° ; зеленым – 66°

3.4.3. Влияние наноразмерных неоднородностей на послойный анализ

Для оценки влияния поверхностных наноразмерных неоднородностей на послойный анализ мишени проводился численный эксперимент. Моделировалась функция фотоэлектронной эмиссии от многослойной мишени со стохастическим поверхностным слоем (рисунок 3.11), этот спектр принимался за действительный. Далее действительный спектр обрабатывался по двум моделям мишеней: модель 1 – с гладким поверхностным слоем (рисунок 3.5) и модель 2 – с поверхностным слоем, состоящим из периодических островковых наноструктур одинакового размера (рисунок 3.6). Процедура фитинга проводилась по алгоритму Левенгерда–Маккаварда. В качестве материала подложки мишени (слой 1) выбран ниобий, слои 2 и 3 состоят из NbO.

На рисунке 3.16 представлены результаты моделирования фотоэлектронной эмиссии линии Nb 3d от различных моделей мишени для диапазона энергии связи от

198 до 302 эВ. Параметры поверхностного слоя стохастической модели: $d_{\max} = 9$ нм, $\sigma = 2$ нм и $d_{\text{ср}} = 4$ нм.

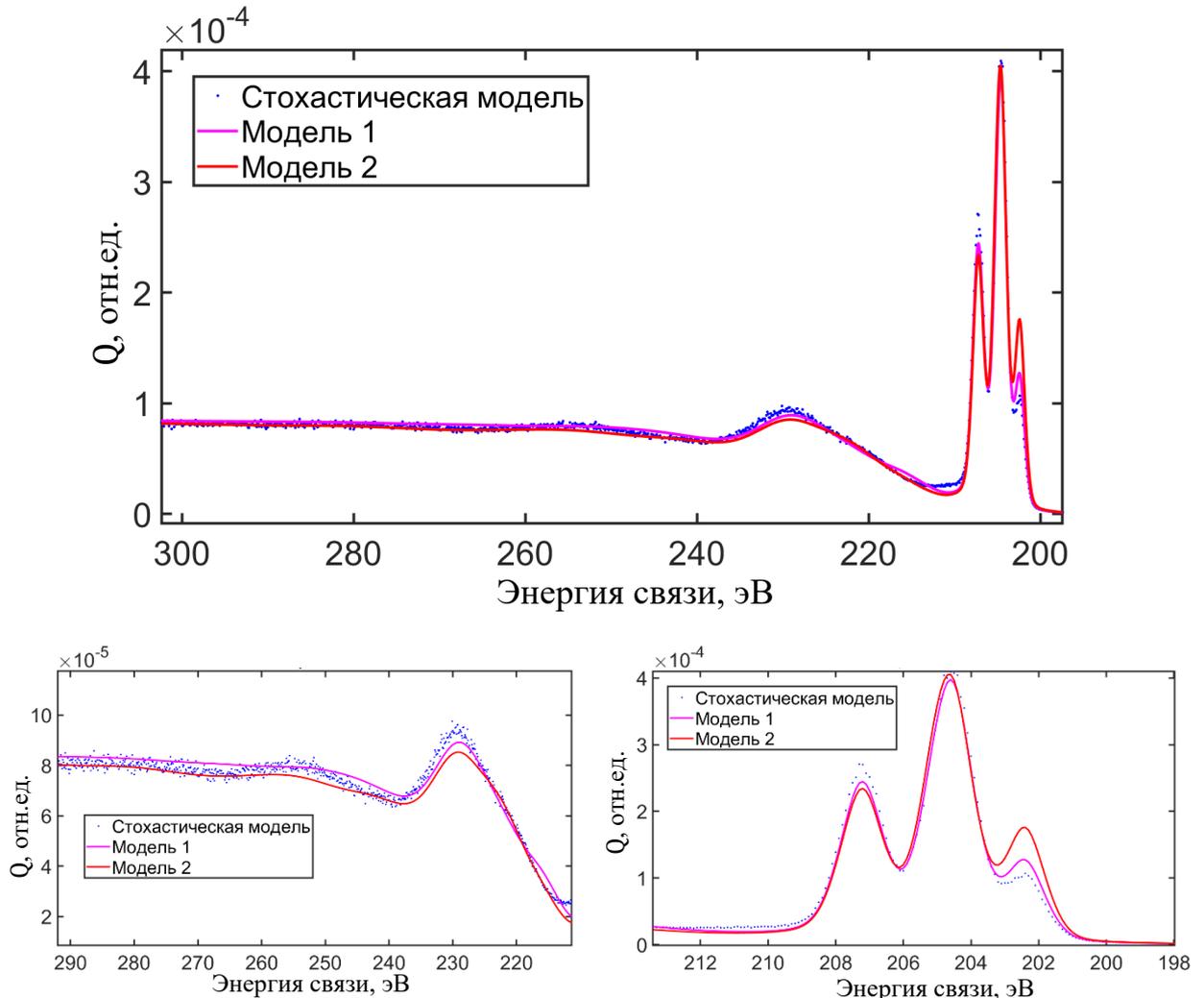


Рисунок 3.16. Фотоэлектронная эмиссия линии Nb 3d от различных моделей мишени для диапазонов энергии связи: а) от 198 до 302 эВ; б) от 198 до 213 эВ; в) от 214 до 290 эВ

Сравнение результатов послойного анализа для различных параметров стохастической поверхности приведено на рисунке 3.17. Качество описания действительного спектра оценивалось с помощью коэффициента детерминации. Значение, равное 1, соответствует полному описанию действительного спектра по выбранной модели. Сравняются средняя толщина стохастического слоя ($d_{\text{стохастической}}$) с толщинами поверхностных слоев ($d_{\text{моделей}}$), рассчитанные по моделям 1 и 2. Если отношение толщин равно 1, то можно говорить о правильном описании неоднородной поверхности выбранной модели.

Результаты анализа для различной дисперсии толщины слоя (рисунок 3.17, а) показывают, что при увеличении разброса толщины модель 2 неудовлетворительно описывает спектр стохастической модели, отклонение толщин составляет до 30% при коэффициенте детерминации 0.68. В то время как описание поверхности моделью 1 приводит к завышенному значению толщины на 30% при этом коэффициент детерминации равен 0.95.

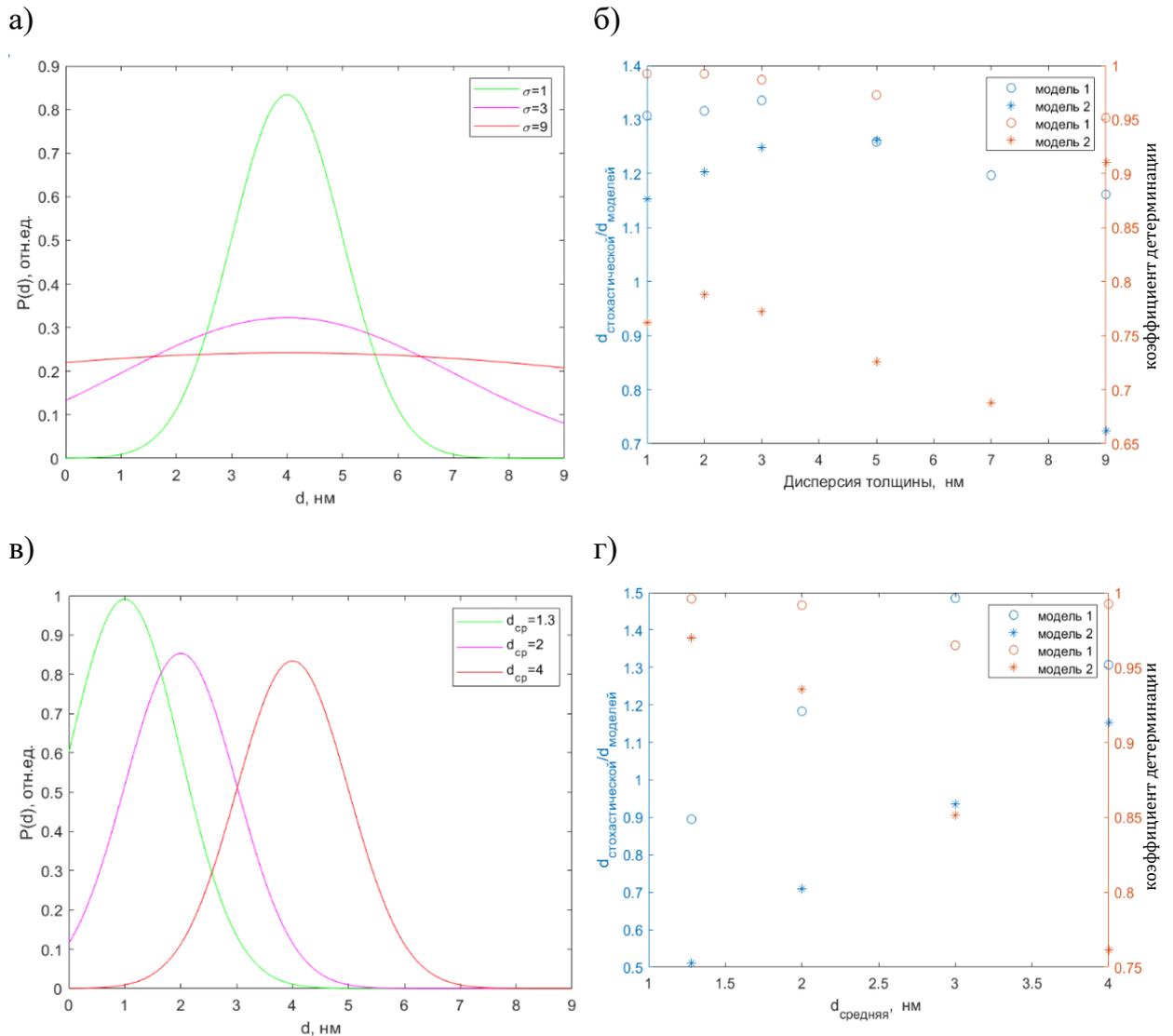


Рисунок 3.17. Плотность вероятности распределения толщин стохастического поверхностного слоя: а) для разной дисперсии толщины слоя; в) для разной средней толщины слоя. Результаты расчета отношения толщин слоев, полученные по разным моделям мишени, отложены по левой оси (синим цветом) и коэффициента детерминации – по правой оси (оранжевым цветом): б) для разной дисперсии толщин слоя, г) для разной средней толщины слоя

На рисунке 3.17 г) приведены результаты послойного анализа для различной средней толщины слоя. При средней толщине стохастического слоя равной 1.3 нм модель 1 удовлетворительно описывает вид действительного спектра, но значение рассчитанной толщины занижено на 10%. При увеличении средней толщины стохастического слоя (что соответствует увеличению количества дырок на поверхности), то есть на сильно неоднородной поверхности, модель 2 не пригодна для анализа, а модель 1 дает завышенные результаты на 30%.

Послойный анализ поверхности для различной максимальной толщины слоя показал, что при увеличении толщины слоя модели 1 практически полностью повторяет действительный спектр, при этом рассчитанная толщина оказывается примерно на 40% выше действительной. Описание стохастической поверхности моделью 2 приводит к некорректным результатам анализа, что можно связать с сильно неоднородной поверхностью. Модель 1 хорошо описывает поверхность при максимальной толщине слоя 5 нм, но при больших толщинах дает сильно завышенные результаты.

3.5. Химический послойный фазовый анализ шероховатой мишени по рентгеновским фотоэлектронным спектрам

Для определения послойного химического фазового профиля пленки из экспериментального спектра зачастую применяется наиболее известный подход, в основе которого лежит модель мишени, состоящая из однородных плоскопараллельных слоев. Представленный в предыдущем параграфе численный эксперимент показывает, что применение модели плоскопараллельных слоев мишени может приводить к непредсказуемым результатам анализа. Поэтому для решения обратной задачи по восстановлению послойного состава требуются другие, более сложные модели мишени, которые учитывают поверхностную неровность образца.

Для корректного применения моделей многослойных мишеней, в которых поверхностный слой содержит периодические или стохастические наноструктуры, необходимо проводить исследование поверхности как минимум под тремя различными углами зондирования. Выбор такого количества углов задается числом параметром, описывающих неоднородность поверхностного слоя. Создание быстросействующего алгоритма интерпретации рентгеновских фотоэлектронных спектров на основе аналитических выражений (3.19), полученных для моделей многослойных

мишеней с неровным поверхностным слоем, является затруднительным. При использовании модели с одинаковыми периодическими наноструктурами на поверхности возникают сложности, связанные с одновременным решением нескольких десятков уравнений, описывающих функцию фотоэлектронной эмиссии. Учет разброса высот наноструктур приводит к кратному увеличению количества решаемых уравнений. Применение аналитических выражений (3.28), описывающих эмиссию от модели со стохастическим поверхностным слоем, осложнено длительным расчетом функций.

3.5.1. Метод послойного химического фазового анализа шероховатой мишени и его применение

Для решения обратной задачи по определению послойного анализа предлагается метод анализа, основанный на численном решении выражений (3.25) и (3.27). В основе метода лежит модель многослойной мишени со стохастическим наноструктурированным поверхностным слоем (рисунок 3.11). Порядок действий по подбору параметров групп связанных пиков (энергия связи и интенсивность) аналогичен алгоритму, применяемому в методе, основанном на модели плоскопараллельных слоев мишени.

По значениям интенсивностей пиков рассчитываются толщины приповерхностных плоскопараллельных слоев и параметры поверхностного наноструктурированного слоя (средняя толщина, максимальная толщина и дисперсия толщины). Данная процедура выполняется одновременно для различных углов зондирования (как минимум трех). Причем для углов, отличных от нормальных, кажущиеся рассчитанные значения параметров неоднородного поверхностного слоя должны быть приблизительно в $1/\cos \theta$ раз больше значений, полученных для нормального угла визирования. Необходимость выполнения данного условия объясняется результатом численного расчета траекторий движения потока фотоэлектронов сквозь стохастический слой материала.

По предложенному методу послойного химического фазового анализа мишеней с шероховатой поверхностью была исследована тонкая окисленная пленка ниобия на кремниевой подложке. Для сравнения результатов анализ проводился по двум

моделям многослойной мишени: с гладким поверхностным слоем и со стохастическим поверхностным слоем.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры линии Nb 3d от окисленной тонкой пленки ниобия для углов зондирования $\theta = 0^\circ, 40^\circ, 66^\circ$ представлены на рисунке 3.18. Точки соответствуют экспериментальным данным. Сплошной линией показаны результаты расчетных спектров по модели мишени с гладким поверхностным слоем.

Сначала обрабатывался экспериментальный спектр для нормального угла зондирования (показан синим цветом на рисунке 3.18), рассчитывались толщины слоев по модели гладкой мишени. Потом на основе полученных параметров слоев мишени рассчитывались интенсивности рентгеновских фотоэлектронных линий для других углов зондирования. При расчете учитывалось, что для каждого угла θ длина траектории движения потока фотоэлектронов в приблизительно равна $d_i / \cos \theta$.

Результаты обработки показывают, что для нормального угла визирования можно подобрать такие толщины слоев, при которых теоретический спектр удовлетворительно описывает экспериментальный. Однако дальнейшая интерпретация спектров, для других углов зондирования, на основе полученных данных оказывается затруднительной. Сравнивая экспериментальные данные и результаты расчета спектров по модели гладкого поверхностного слоя, можно сказать, что данная модель неудачно описывает шероховатую поверхность мишени.

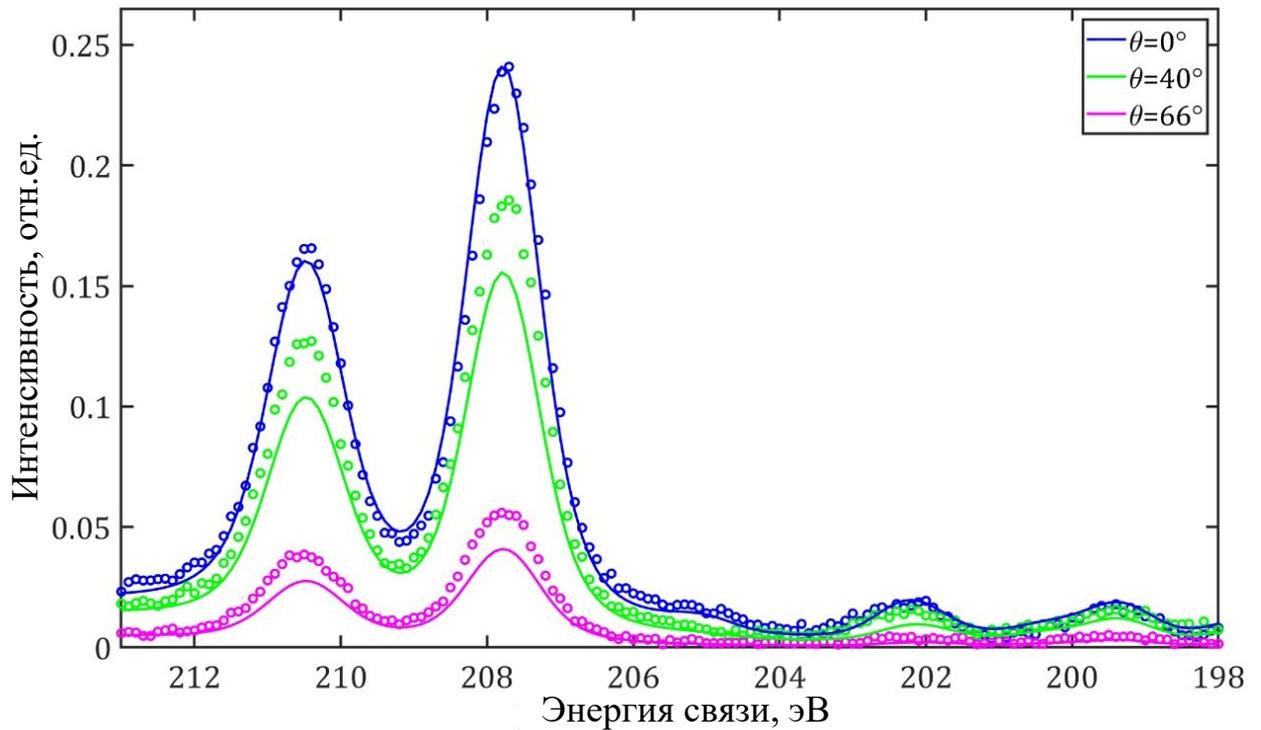


Рисунок 3.18. Рентгеновские фотоэлектронные спектры линии Nb 3d от окисленной тонкой пленки ниобия для углов зондирования $\theta = 0^\circ, 40^\circ, 66^\circ$. Точки соответствуют экспериментальным данным. Сплошной линией показаны результаты расчетных спектров по модели мишени с гладким поверхностным слоем

Результаты послойного химического фазового анализа, выполненного по двум моделям мишени, и рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Nb 3d окисленной пленки ниобия для углов зондирования $\theta = 0^\circ, 40^\circ, 66^\circ$ приведены на рисунке 3.19. Кругами показаны экспериментальные данные, сплошными линиями – расчет по модели со стохастическим поверхностным слоем. В результате расчета спектров для различных углов определены параметры стохастического поверхностного слоя, которые позволяют добиться надежного описания экспериментальных данных.

Результаты послойного анализа, выполненного по двум моделям поверхностного слоя мишени, показывают значительное различие толщин поверхностного слоя. При сравнении средних толщин слоя Nb_2O_5 относительная погрешность составляет примерно 20%. Толщина интерфейсного плоскопараллельного слоя Nb_2O_3 , рассчитанная по двум моделям, одинаковая. На поверхности мишени обнаружен углеродородный слой толщиной около 1 нм. Сравнение результатов показывает, что в

случае более толстого неоднородного поверхностного слоя различия в толщинах, рассчитанных по двум моделям, будут незначительными. Применение предложенного метода анализа позволяет определить не только послойный химический фазовый состав пленки, но и средние параметры наноструктур ее поверхностного слоя (средняя толщина слоя, максимальная толщина и дисперсия толщины слоя).

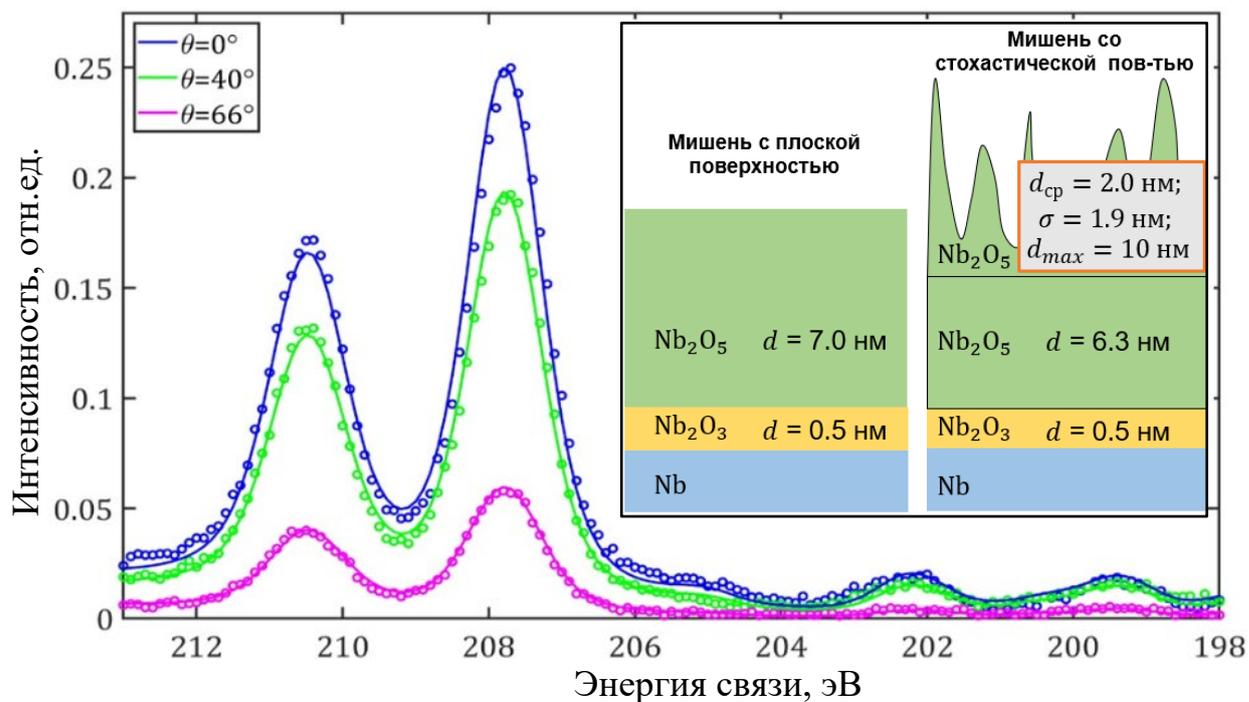


Рисунок 3.19. Рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Nb 3d окисленной пленки ниобия для углов зондирования $\theta = 0^\circ, 40^\circ, 66^\circ$ и результаты послойного химического фазового анализа, выполненного по двум моделям мишени. Кружками показаны экспериментальные данные, сплошными линиями – результаты расчета по модели со стохастическим поверхностным слоем

3.5.2. Верификация результатов химического анализа, полученного по модели мишени со стохастическим поверхностным слоем

Для верификации результатов анализа, полученного с помощью предлагаемого метода, окисленная пленка ниобия исследована с помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT NTEGRA. Микроскоп работал в неразрушающем бесконтактном режиме. Резонансная частота кантилевера составляла 325 кГц (гарантированный диапазон 255-410 кГц), коэффициент упругости 50 Н/м (гарантированный диапазон 20-80 Н/м). Для высокого разрешения выбрано поле сканирования 1000x1000 нм.

На рисунке 3.20 представлено трехмерное АСМ-изображение поверхности. АСМ-изображение позволяет визуально оценить распределение высот на поверхности пленки и сравнить полученные данные (среднюю толщину, максимальную толщину и дисперсию толщины) с результатами, рассчитанными на основе модели со стохастическим поверхностным слоем из рентгеновских фотоэлектронных спектров.

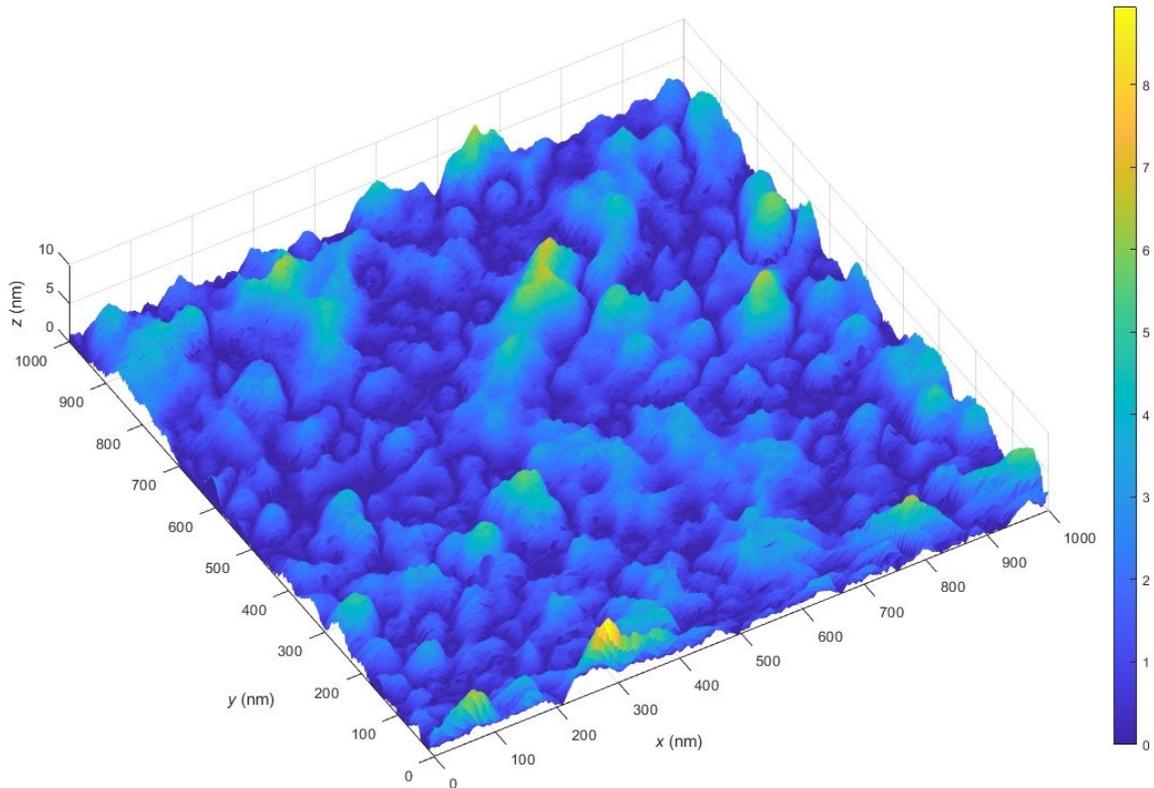


Рисунок 3.20. Трехмерное АСМ-изображение поверхности тонкой окисленной пленки ниобия, полученная с помощью атомно-силовой микроскопии

Результаты рассчитанной плотности вероятности проходимого потоком фотоэлектронов расстояния в поверхностном слое при различных углах вылета $\theta = 0^\circ, 40^\circ, 66^\circ$ представлены на рисунке 3.21. Звездочками показаны значения, полученные на основе экспериментального трехмерного АСМ-изображения поверхности (рисунок 3.20). Сплошными линиями представлены результаты расчета спектров по модели со стохастическим поверхностным слоем. Наблюдается хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных, при этом относительная погрешность значений параметров стохастического слоя составляет не более 3 %. Эти результаты показывают, что случайные неоднородности на поверхности пленки можно описать функцией нормального распределения Гаусса.

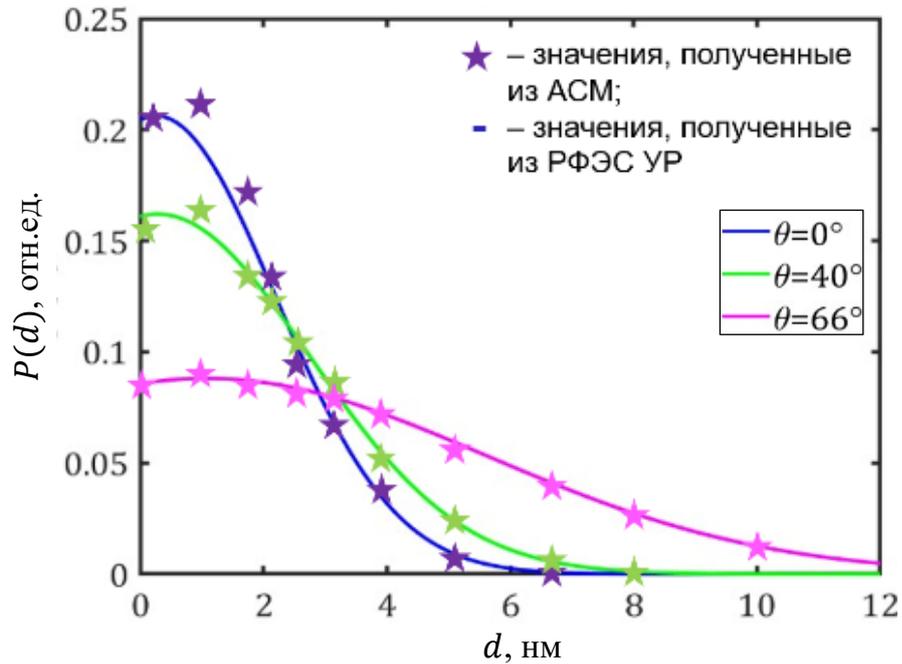


Рисунок 3.21. Плотность вероятности проходимого потоком фотоэлектронов расстояния в поверхностном слое при различных углах вылета. Сплошными линиями показаны результаты расчета, полученные из интерпретации рентгеновских фотоэлектронных спектров по модели со стохастическим поверхностным слоем; звездочками – результаты, полученные из трехмерного АСМ-изображения поверхности (рисунок 3.20)

3.6. Основные выводы

Данная глава посвящена разработке метода послойного химического фазового анализа неоднородных пленок с наноструктурированной поверхностью на основе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением.

Рассмотрены и проанализированы различные подходы моделирования энергетических фотоэлектронных спектров от различных моделей мишеней на основе решения уравнения переноса. Для аналитического решения уравнения переноса в настоящей работе используется приближение «прямо-вперед». Подробно рассмотрены подходы моделирования рентгеновских фотоэлектронных спектров, учитывающие эффекты шероховатости поверхности образца. Предложен алгоритм расчета функции фотоэлектронной эмиссии с учетом эффекта затенения поверхности от многослойной мишени с периодическими наноструктурами на поверхности.

Разработана модель мишени со стохастической поверхностью, описывающаяся нормальным распределением Гаусса. Разработан алгоритм расчета энергетических фотоэлектронных спектров от многослойных мишеней с наноразмерной стохастической поверхностью. Представлена апробация расчетной модели многослойной мишени со стохастическим поверхностным слоем методом Монте-Карло. Показано влияние наноразмерных неоднородностей на послойный анализ.

Разработан численный метод анализа неоднородных поверхностей по рентгеновским фотоэлектронным спектрам, который позволяет определить послойный химический фазовый состав шероховатой тонкой окисленной пленки ниобия. Для верификации результатов анализа, полученных с помощью предлагаемого метода, окисленная пленка ниобия исследована с помощью атомно-силовой микроскопии. Анализ трехмерного АСМ-изображения поверхности подтвердил параметры поверхностного слоя, такие как средняя толщина, максимальная толщина и дисперсия толщины, полученные в результате интерпретации рентгеновских фотоэлектронных спектров.

Таким образом, предложенный метод анализа не только демонстрирует высокую точность в определении химического состава и структуры пленки, но и позволяет эффективно учитывать влияние наноразмерных неоднородностей поверхности.

4. МОДИФИКАЦИЯ ТОНКИХ НЕОДНОРОДНЫХ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК ПРИ КОНТРОЛЕ ИХ ПОСЛОЙНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Глава посвящена разработке метода формирования неоднородных металл-оксидных пленок с помощью многоэтапных режимов воздействия ионами аргона и атмосферного окисления при контроле их послойного химического фазового состава.

Основные результаты, описываемые в этой главе представлены в работах [А1, А5, А7, А8, А9] из списка публикаций по теме диссертации.

4.1. Аппаратура и методика исследования пленок

4.1.1. Изготовление пленок и подготовка их к исследованию

В настоящей работе исследуются различные окисленные ниобиевые пленки толщиной до 100 нм. Пленки изготовлены методом магнетронного напыления на установке Pfeiffer Vacuum SLS630G (Швеция, г. Гетеборг, Технический университет Чалмерса). Толщина пленок при напылении контролировалась с помощью известной скорости напыления, которая была подтверждена с помощью просвечивающей электронной микроскопии [140].

Для более точного определения толщины пленки в процессе ее производства применялся метод кварцевых весов (резонансно-частотный), принцип которого основан на изменении резонансной частоты кварцевого элемента (кварцевого датчика) при изменении его массы. Появление пленки любой толщины на кварцевом кристалле приводит к увеличению его массы и к уменьшению резонансной частоты его контура. Толщины пленок рассчитывались на основе известных величин: площади кварцевого кристалла, покрытой пленкой; плотности наносимой пленки; резонансной частоты чистого кристалла; изменение резонансной частоты и начальной массы кристалла. Точность измерения составляла порядка 5-10%. Основным недостатком данного метода является необходимость периодической чистки кристалла от осаждаемых пленок.

В течение 5-10 минут после выгрузки из вакуумной камеры установки по напылению часть мишеней покрывалась защитным слоем, который препятствовал дальнейшему окислению. Все мишени, в том числе с защитным слоем, перед исследованием проходили многоступенчатую очистку в ультразвуковой ванне с

ацетоном, а затем с изопропанолом. Процесс очистки позволял избавиться от защитного и частично от углеводородного слоев. Процедуры очистки мишени и ее загрузки в аналитическую камеру занимали около 30 минут при этом мишень контактировала с воздухом и окислялась около 10 минут.

4.1.2. Экспериментальный комплекс для исследования и модификации пленок

Исследование пленок и их модификация проводились в высоковакуумном комплексе электронно-ионной спектроскопии Нанофаб 25 (Россия, г. Москва, Национальный исследовательский университет «МЭИ»). Комплекс позволяет реализовать различные виды электронной спектроскопии. Общий вид и основные узлы комплекса представлены на рисунках 4.1 и 4.2 [214].

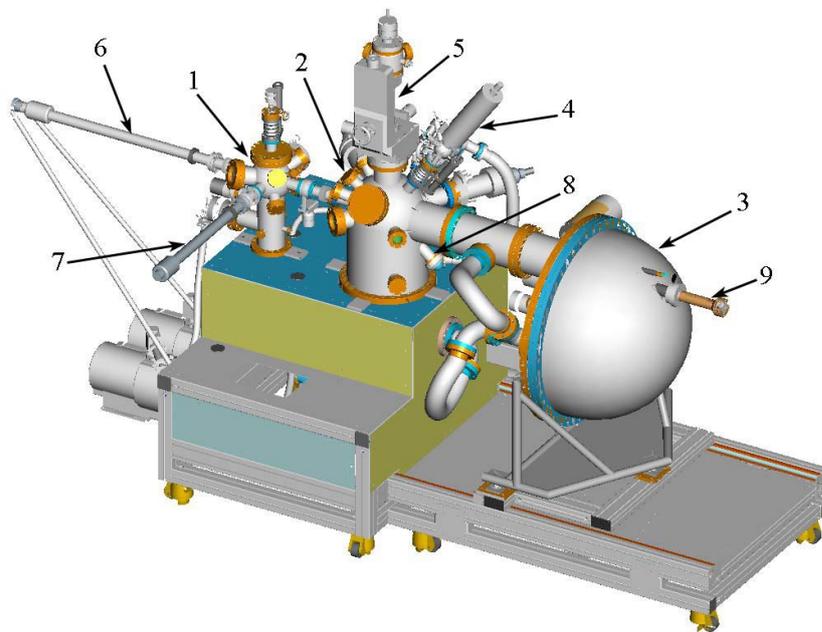


Рисунок 4.1. Общий вид и основные узлы комплекса Нанофаб 25. 1 – камера загрузки; 2 – аналитическая камера; 3 – энергоанализатор; 4 – рентгеновский источник; 5 – манипулятор держателя образца; 6 – манипулятор перегрузки образца; 7 – манипулятор кассеты образцов; 8 – осветитель; 9 – лазерный указатель

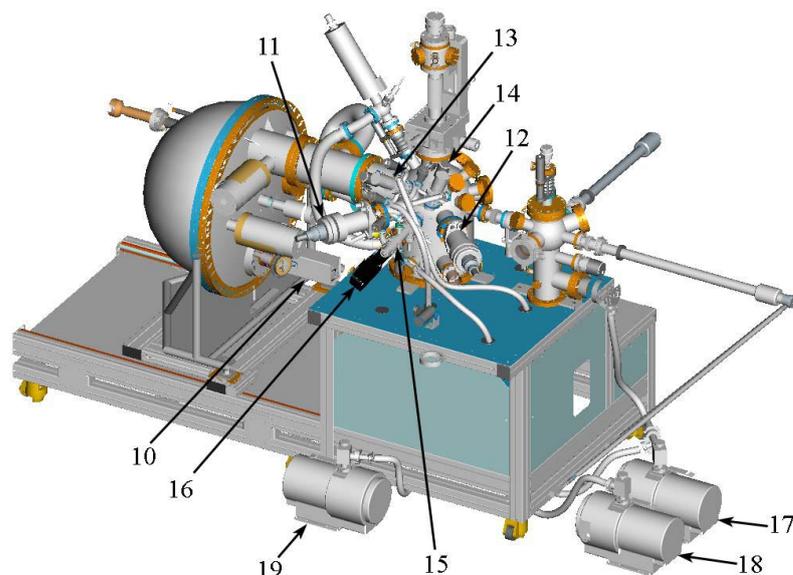


Рисунок 4.2. Общий вид и основные узлы комплекса Нанофаб 25. 10 – ПЗС-детектор; 11, 12 – электронная пушка; 13 – УФ-источник; 14 – ионная пушка; 15 – электронный прожектор; 16 – видеокамера; 17, 18, 19 – насосы

Комплекс Нанофаб 25 является двухкамерным. К аналитической камере (2) присоединены: две электронные пушки (11) и (12); осветительная камера (8); видеокамера (16) для наблюдения за образцом; лазерный указатель (9) для точного определения области исследования на образце; электронный прожектор (15) для нейтрализации поверхностного заряда, который возникает на непроводящем образце вследствие воздействия рентгеновского излучения; манипулятор образца (5), на котором находится образец во время проведения эксперимента; ПЗС-детектор (10), который служит для регистрации двумерного распределения электронов.

Вакуумная система загрузочной камеры (1) состоит из безмасляного форвакуумного насоса со скоростью откачки 80 л/мин и турбомолекулярного насоса со скоростью откачки 240 л/с. Вакуумная система аналитической камеры (2) состоит из безмасляного форвакуумного насоса со скоростью откачки 80 л/мин, турбомолекулярного насоса – 240 л/с, магниторазрядного насоса – 300 л/с, титан-сублимационного насоса – 1000 л/с. Для улучшенного остаточного давления в камерах применялся прогрев вакуумной системы.

Контроль состава вакуума в аналитической камере осуществлялся масс-спектрометром, принцип работы которого основан на разделении ионов химических веществ в соответствии с соотношением их массы к заряду (m/z), в результате

получается спектр распределения ионов по их массовым числам. Во время проведения экспериментов давление в камере составляло 1.23×10^{-6} Па (рисунок 4.3). В аналитической камере преимущественно наблюдались молекулы H_2 , которые образовались в результате диссоциации и ионизации молекул воды, и атомы H , которые появились в результате ионизации молекул водорода.

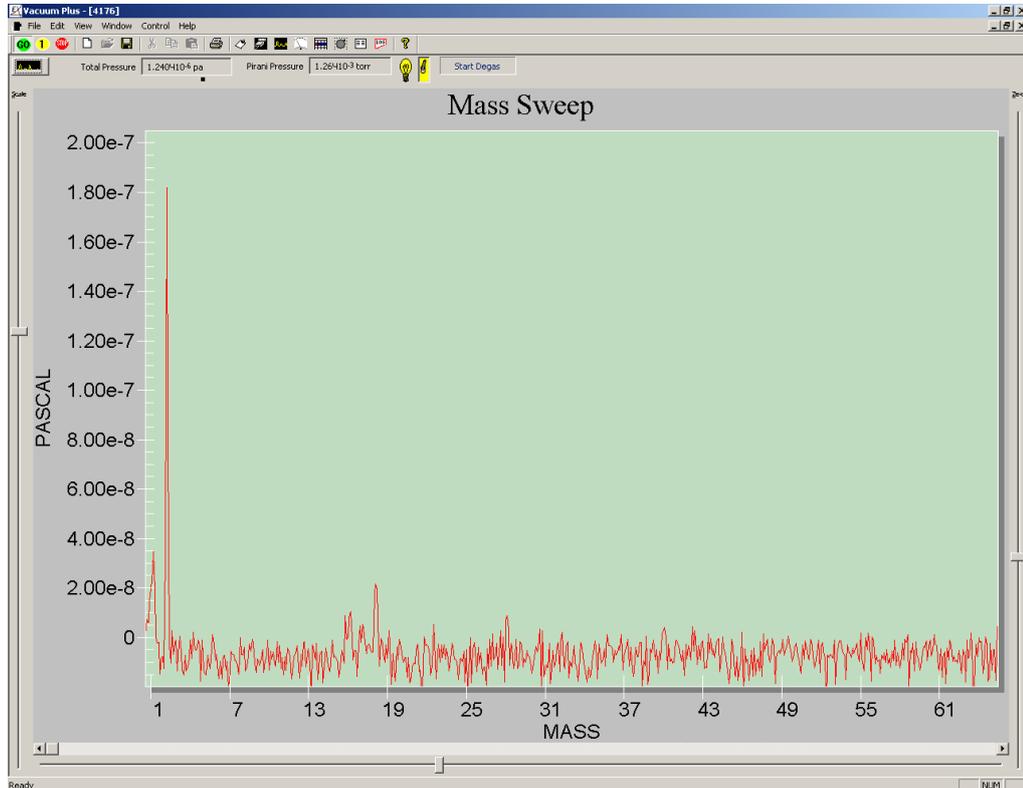


Рисунок 4.3. Показания масс-спектрометра в аналитической камере при записи рентгеновских фотоэлектронных спектров

В комплексе Нанофаб 25 для реализации метода РФЭС УР используется рентгеновский источник SPECS X-ray Source XR 50 (4) с магниевым анодом с энергией 1253.6 эВ. Полусферический анализатор спектрометра SPECS Phoibos 225 (3) обладает рекордным энергетическим разрешением, которое составляет 0.03 эВ. Энергетическое разрешение спектрометра по линии $Ag\ 3d\ 5/2$ составляло 0.78 эВ для немонахроматического рентгеновского излучения $Mg\ K\alpha$. Рентгеновские фотоэлектронные спектры записаны в режиме постоянной энергии пропускания энергоанализатора (Fixed Analyzer Transmission – FAT). Для обзорных спектров энергия замедления в линзе энергоанализатора (E_{pass}) равна 80 эВ. Детальные спектры получены при $E_{pass} = 20$ эВ. Угол между направлением рентгеновского луча и направлением визирования энергоанализатора равен $54,7^\circ$.

ПЗС-детектор Specs 2D CCD Detector (10) представляет собой микроканальную пластину с люминофорным экраном. При прохождении электрона через узел микроканальных пластин происходит формирование электронного пакета (коэффициент умножения составляет $10^7 - 10^8$), который ускоряется и попадает на люминофорный экран. При столкновении электронов с экраном происходит высвечивание светового импульса, который регистрируется в ячейке ПЗС камеры, соответствующей положению импульса на люминофорном экране и, следовательно, энергию исходного электрона.

Одним из основным преимуществ комплекса является возможность *in situ* модификации и исследования мишени без ее перемещения. Для модификации поверхности образца использовалась ионная пушка IQE 12/38. Пушка обеспечивает высокую однородность плотности ионного тока и повторяемость формы кратеров на заданной области поверхности образца. Высокая однородность и стабильность ионного тока достигается посредством ионизации атомов рабочего газа электронами, эмитируемыми нагретой нитью накаливания. Существует возможность использования любого инертного газа в качестве источника положительных ионов. В настоящем исследовании применялись ионы аргона. Диапазон энергии ионов составляет от 0.5 до 5 кэВ, а ионный ток пучка изменяется от 1 пА до 10 мкА [214].

4.1.3. Калибровка экспериментального рентгеновского фотоэлектронного спектра

При рентгеновском облучении на поверхности непроводящих материалов, таких как полупроводники и диэлектрики, из-за вылета фотоэлектронов накапливается положительный электрический заряд. Это приводит к сдвигу электронных уровней атомов на несколько электронвольт. Величина данного сдвига определяется в процессе калибровки. Калибровка рентгеновских фотоэлектронных спектров является критически важным этапом анализа, обеспечивающим точное определение энергетических характеристик фотоэлектронов. Это необходимо для корректной интерпретации данных и получения достоверной информации о химическом составе исследуемых материалов.

Существует два основных метода калибровки спектров: использование внешнего и внутреннего стандарта. Внешний стандарт предполагает нанесение тонкого

слоя благородных металлов или углеродных загрязнений на поверхность образца. В этом случае считается, что зарядка поверхностного слоя металла или углерода и самого образца одинакова, и между ними устанавливается электрическое равновесие: электростатические потенциалы слоя углеводородов на образце и самого образца равны. Результаты не зависят от разности потенциалов между образцом и спектрометром и от способа нанесения вещества (например, изоляционная лента или проводящая сетка), при условии, что нет химического взаимодействия эталонного материала с образцом с образованием нового соединения.

Для внешнего стандарта используются следующие линии напыленных в вакууме пленок металлов и соответствующие им значения энергии связи: Pt 4f 7/2 (71 эВ), Au 4f 7/2 (83.8 эВ), Ag 3d 5/2 (368.2 эВ) [107]. Однако при напылении частицы металла могут взаимодействовать с поверхностью образца, и результаты калибровок зависят от толщины покрытия.

Наиболее распространенный метод – калибровка по линии C 1s углеводородов, адсорбированных на поверхности образца. Предполагается, что адсорбция углеводородов носит физический характер, и энергия связи уровня C 1s остается постоянной независимо от природы образца и условий его обработки. Значение энергии связи для ароматического углеводорода принимается равным 285.0 эВ. Однако иногда на практике обнаруживается эффект дифференциальной подзарядки, который заключается в различии электростатического потенциала слоя углеводородов на образце и самого образца.

Для компенсации поверхностного заряда могут использоваться специальные устройства, такие как электронные прожекторы (рисунок 4.2, позиция 15), которые направляют электроны с очень низкой энергией на поверхность образца.

В методе внутреннего стандарта предполагается, что если в исследуемом соединении присутствует атом с известной энергией связи, то можно нормировать весь спектр по энергии связи этого атома.

В настоящем исследовании применяется подход внутреннего стандарта. После получения экспериментального спектра рассматривается область вблизи линии кислорода O 1s (рисунок 4.3). Значение энергии связи линии взято из базы данных [126]. Основным материалом мишени является металлический ниобий, и учитывая, что мишень подвергалась окислению, на ее поверхности мишени образуются

углеводородные соединения и наивысший оксид ниобия Nb_2O_5 . По известному значению энергии связи Nb_2O_5 на линии O 1s весь спектр сдвигается так, чтобы кислородный пик соответствовал значению Nb_2O_5 . Величина сдвига при калибровке оставалась практически постоянной для всех исследуемых пленок до и после распыления. Следует отметить, что процесс калибровки по углеводородному пику является трудоемким.

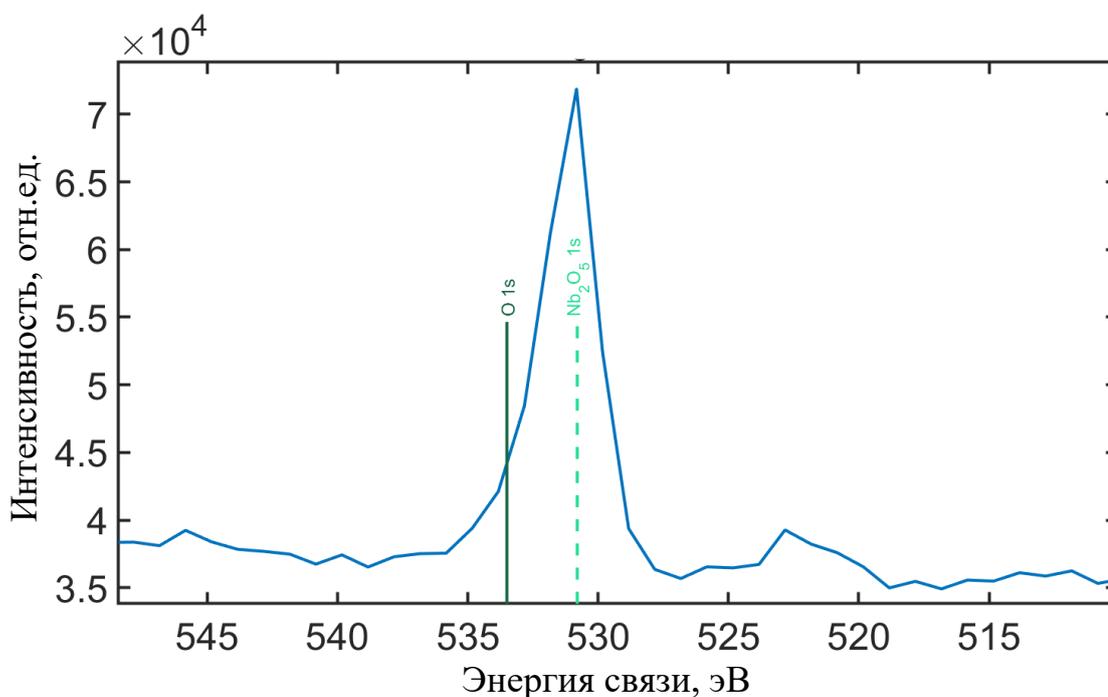


Рисунок 4.4. Экспериментальный рентгеновский фотоэлектронный спектр в области линии O 1s от окисленной пленки ниобия. Штриховой линией отмечено значение энергии связи кислорода в соединении Nb_2O_5

После успешной калибровки экспериментальные рентгеновские фотоэлектронные спектры интерпретировались по алгоритмам, основанным на моделях мишени с гладким (изложено во второй главе настоящей работы) и стохастическим (изложено в третьей главе настоящей работы) поверхностным слоем.

4.2. Ионное воздействие на поверхность мишени

Несмотря на большое количество экспериментальных данных по ионному облучению поверхностей, на момент написания данной диссертации в литературе отсутствует универсальный набор рекомендаций, которые позволяли бы предсказать, какие параметры ионного облучения обеспечат желаемые структурные изменения многослойной пленки.

Одним из основных ограничений при воздействии является равномерность модификации, то есть не должны образовываться кратеры на поверхности пленки, а эффекты забивки атомов в глубь мишени и перемешивания должны быть сведены к минимуму, чтобы не нарушать состав более глубоких слоев. Такое деликатное облучение можно обеспечить только при низкоинтенсивном воздействии, подобрав энергию ионов и угол их падения.

Анализ режимов воздействия на поверхность мишени проводился с помощью численного моделирования в программном комплексе TRIM [215]. В ходе моделирования рассчитывались коэффициенты распыления атомов мишени и глубины проникновения ионов аргона вглубь пентаоксида ниобия Nb_2O_5 . Параметры этого слоя были взяты из встроенной библиотеки соединений.

Зависимость коэффициентов распыления ниобия и кислорода от угла падения ионов, отсчитанного от нормали, для энергии пучка ионов аргона $E_{ion} = 0.5$ кэВ, представлена на рисунке 4.5. Наибольшие значения коэффициентов распыления наблюдаются при угле 70° . В этом случае средняя глубина проникновения ионов аргона равна 1 нм (при ее дисперсии 0.6 нм). При проведении распыления в данном режиме наблюдается более интенсивное распыление атомов кислорода (по сравнению с атомами ниобия), что приводит к преимущественному кислородному обеднению поверхности пленки и изменению состава субоксидных слоев в сторону с меньшей степенью окисления ниобия.

Также стоит отметить, что угол 70° между нормалью к поверхности мишени и ионной пушкой является наиболее выгодным. В силу геометрии расположения фланцев аналитической камеры мишень установлена под прямым углом к энергоанализатору, что позволяет проводить запись рентгеновского фотоэлектронного спектра без перемещения образца. Это не только упрощает эксперимент, но и улучшает точность и воспроизводимость измерений. Таким образом, для дальнейшего формирования субоксидных слоев выбран этот режим, который называется модифицированием.

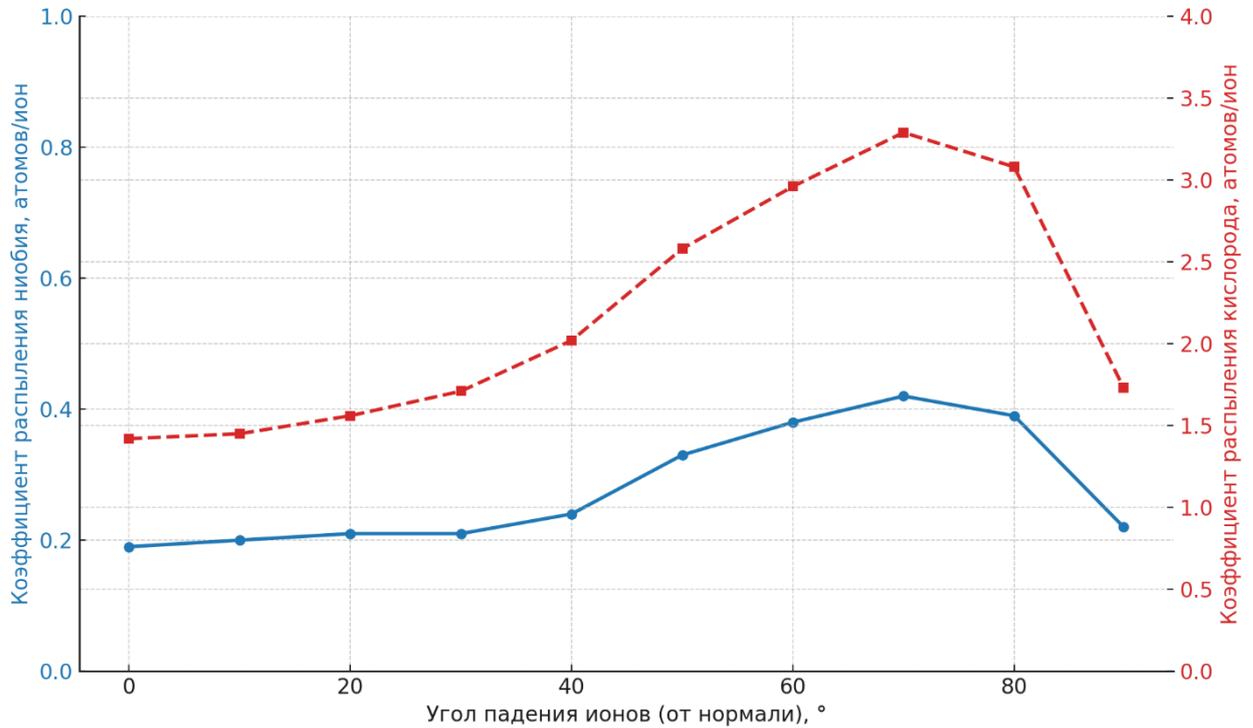


Рисунок 4.5. Зависимость коэффициентов распыления ниобия и кислорода от угла падения ионов при энергии последних 0.5 кэВ

При увеличении энергии ионов до 1.0 кэВ и угле 70° между нормалью к поверхности мишени и ионной пушкой значения коэффициентов распыления кислорода и ниобия увеличиваются до $Y_O = 5.41$ и $Y_{Nb} = 0.81$ атомов/ион. Средняя глубина проникновения ионов аргона составляет 1.5 нм (при ее дисперсии 0.8 нм). В этом случае уменьшается селективность распыления кислорода, и атомы ниобия более интенсивно покидают поверхность мишени, что приводит к преимущественному распылению поверхностного слоя. Таким образом, данный режим при дальнейшей модификации пленки носит название распыление.

Присутствие углеводородного слоя на поверхности пленки значительно препятствует распылению атомов мишени, что подтверждается низким значением парциальных коэффициентов распыления кислорода и ниобия $Y_O = 0.004$ и $Y_{Nb} = 0.005$. Поэтому для модификации поверхности мишени требуется снятие поверхностного углеводородного слоя.

4.3. Формирование неоднородных оксидных и субоксидных слоев

В настоящем параграфе представлены результаты различных экспериментов по формированию неоднородных оксидных и субоксидных слоев. В экспериментах *in situ* определялся послойный химический фазовый состав окисленных тонких и

ультратонких пленок ниобия до и после воздействия. Поверхность мишени облучалась ионами аргона при различных режимах (модифицирование и распыление) и с разной длительностью. Также проводилось несколько режимов контролируемого окисления мишени в загрузочной камере.

Каждая мишень исследовалась под тремя углами зондирования. Для определения послыонного химического фазового состава пленки до и после воздействия экспериментальные спектры интерпретировались по двум методам: с гладким поверхностным слоем (см. Глава 2) и со стохастическим поверхностным слоем (см. Глава 3). Наличие идентифицированных фаз подтверждалось разложением на парциальные пики разных линий детальных рентгеновских фотоэлектронных спектров. В проведенных в одинаковых условиях экспериментах наблюдалась повторяемость результатов анализа.

4.3.1. Формирование различных поверхностных субоксидных слоев

Формирование слоев на поверхности слабо окисленной пленки ниобия

Для первоначального понимания того, к чему приводит наиболее деликатный режим воздействия – модифицирование ($E_{ion} = 0.5$ кэВ, углов падения ионов составляет 70°), поверхность тонкой окисленной пленки (толщиной 100 нм) облучалась двумя циклами длительностью 20 минут каждый и проводилось *in situ* исследование. Флюенс облучения составлял $1.3 \cdot 10^{15}$ ион/см² при ионном токе 0.5 мкА. В данной серии экспериментов исследуется пленка, которая в процессе напыления была покрыта защитным слоем.

Обзорный спектр представлен на рисунке 4.6. В ходе химического элементного анализа обнаружены следующие химические элементы: ниобий, кислород и углерод.

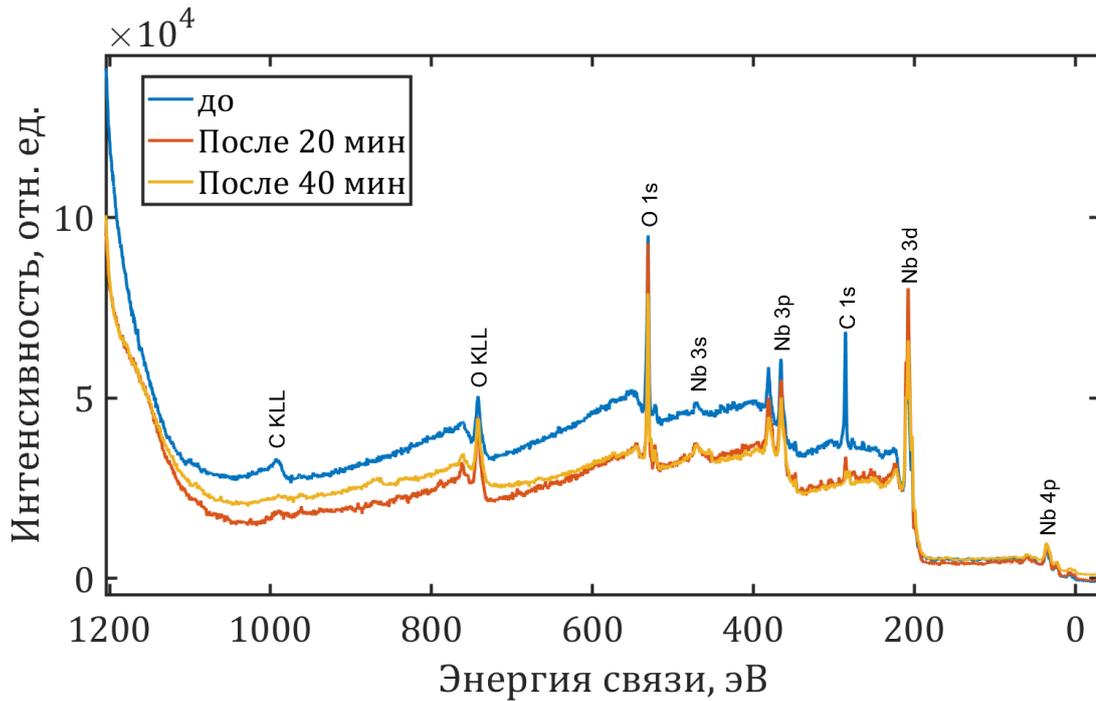


Рисунок 4.6. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры от тонкой пленки ниобия до и после двух циклов модифицирования и результаты химического элементного анализа

Результаты количественного анализа сведены в таблицу 4.1. После I цикла модифицирования относительная концентрация атомов углерода уменьшается почти в 4 раза, при этом суммарная атомная концентрация Nb и O не изменяется. Это указывает на распыление только поверхностного углеводородного слоя. В результате второго цикла модифицирования концентрация атомов углерода уменьшается до 5.3%. Абсолютное изменение концентрации атомов кислорода выше, чем атомов ниобия. Это говорит о более интенсивном распылении атомов кислорода, что подтверждается численным моделированием распыления поверхности.

Таблица 4.1. Результаты химического количественного анализа тонкой пленки до и после каждого цикла модифицирования

	до воздействия	после I цикла	после II цикла
Относительная концентрация, %			
Nb	20.6	36.8	38.3
O	34.8	51.9	56.4
C	44.6	11.3	5.3

Детальные рентгеновские фотоэлектронные спектры линии Nb 3d до и после модифицирования представлены на рисунке 4.7. Форма спектральной линии изменяется, появляется более интенсивный пик в области энергии связи 205 эВ.

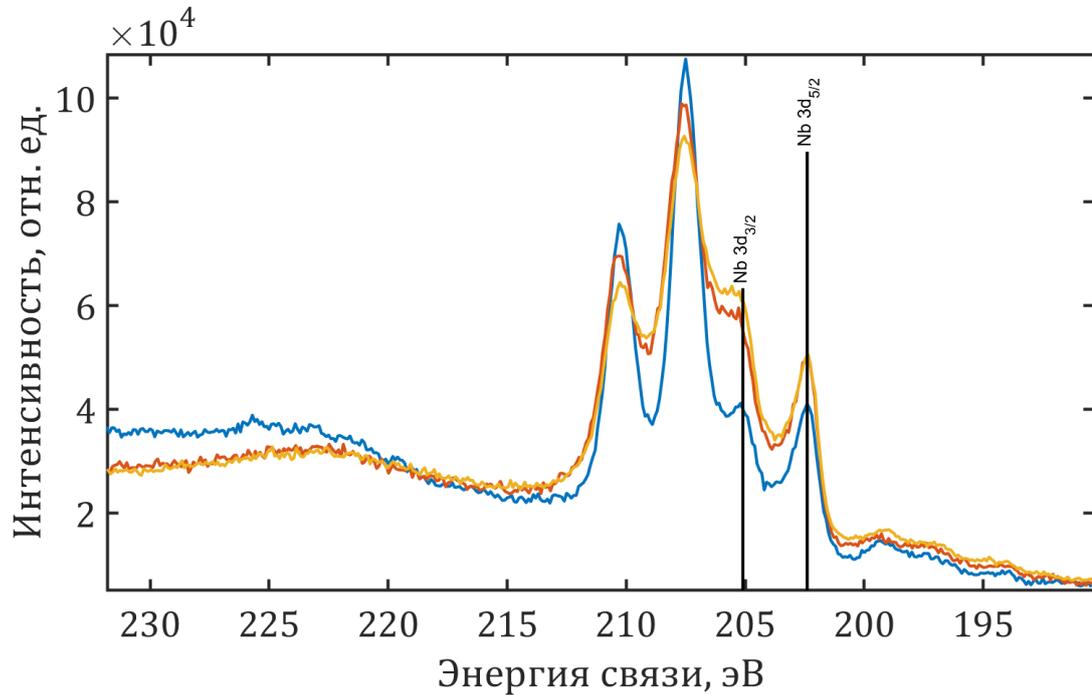


Рисунок 4.7. Детальные рентгеновские фотоэлектронные спектры от тонкой пленки ниобия до и после двух циклов модифицирования. Синими цветом показан спектр до воздействия, красным – после 20 минут воздействия, желтым – после 40 минут

На рисунке 4.8 представлен детальный рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Nb 3d мишени до ионного воздействия. Точками показаны экспериментальные данные. Сплошной линией – результаты разложения спектральной линии на парциальные пики. Обнаружены следующие химические соединения: Nb₂O₅ ($E_{\text{св}} = 207.4$ эВ), NbO₂ ($E_{\text{св}} = 205.8$ эВ), NbO ($E_{\text{св}} = 204.3$ эВ) и Nb₂O ($E_{\text{св}} = 203.3$ эВ).

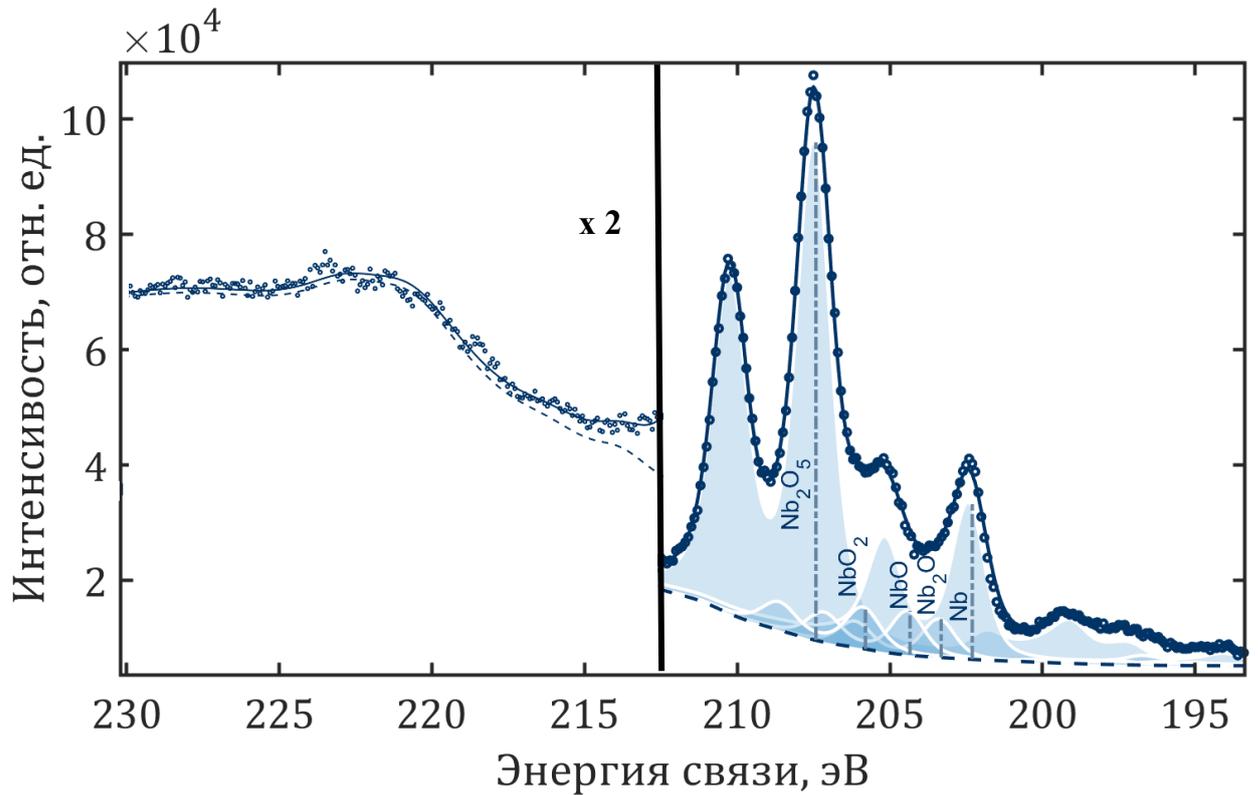


Рисунок 4.8. Детальный рентгеновский фотоэлектронный спектр линии Nb 3d от тонкой пленки ниобия до модифицирования. Кругами показаны экспериментальные данные, сплошной линией – результаты расчета

Результаты послойного химического фазового анализа тонкой пленки ниобия до и после модифицирования представлены на рисунке 4.9. До воздействия обнаружено, что поверхность пленки является шероховатой. Неровный поверхностный слой, состоящий из Nb_2O_5 , имеет среднюю толщину 3.4 нм с параметрами шероховатости поверхности: $\sigma = 0.7$ нм, $d_{\text{cp}} = 0.2$ нм и $d_{\text{max}} = 3$ нм. Стоит отметить, что на поверхности этого слоя обнаружен углеводородный слой со средней толщиной 1.0 нм. Толщина интерфейсного слоя Nb_2O составляет 0.8 нм. Промежуточный слой является многофазным толщиной 0.6 нм и состоит из NbO (относительная концентрация 50%) и NbO_2 (относительная концентрация 50%).

Результаты послойного анализа мишени после модифицирования по модели со стохастическим поверхностным слоем имеют значения, находящиеся на уровне погрешности. Поэтому для дальнейшего анализа может быть применен метод, основанный на модели мишени с гладкой поверхностью. В процессе первого цикла модифицируется поверхностный пентаоксидный слой Nb_2O_5 . Формируется новый пентаоксидный слой $x - \text{Nb}_2\text{O}_5$ ($E_{\text{св}} = 207.9$ эВ) толщиной 1.1 нм, который

предположительно имеет другую кристаллическую структуру. На поверхности формируется многофазный субоксидный слой, состоящий из 38% – Nb_2O_3 ($E_{\text{св}} = 205.3$ эВ) и 62% – $\text{NbO}_{x=4.1}$ ($E_{\text{св}} = 206.5$ эВ). Средняя толщина углеводородного слоя уменьшается до 0.1 нм, что указывает на его островковую структуру. Увеличение суммарной толщины поверхностного слоя может быть связано с формированием слоев с меньшей плотностью, а также с генерацией вакансий кислорода в кристаллической решетке.

Модифицирование длительностью 40 минут приводит к росту толщины поверхностного пентаоксидного слоя $x\text{-Nb}_2\text{O}_5$ до 1.5 нм за счет уменьшения толщины слоя Nb_2O_5 . Более интенсивное распыление кислорода приводит к изменению фазового состава поверхностного слоя в сторону обеднения кислородом: 32% – Nb_2O_3 , 57% – $\text{NbO}_{x=4.1}$ и 11% – $\text{NbO}_{x=2.2}$ ($E_{\text{св}} = 204.4$ эВ). Толщины и фазовый состав субоксидных слоев, залегающих под пентаоксидом ниобия Nb_2O_5 , остаются постоянными.

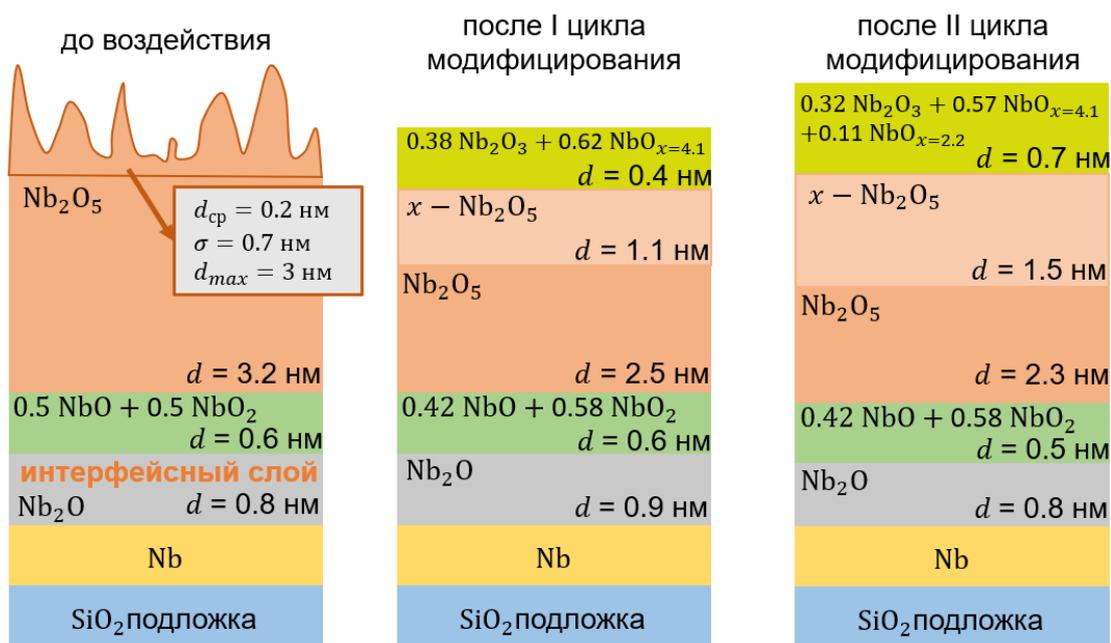


Рисунок 4.9. Результаты послойного химического фазового анализа тонкой пленки ниобия до и после модифицирования

Формирование слоев на поверхности сильно окисленной пленки ниобия

В данной серии экспериментов исследуется пленка ниобия (толщиной 10 нм), которая не покрывалась защитным слоем в процессе изготовления. Проводилось три цикла модифицирования ($E_{\text{ion}} = 0.5$ кэВ, углов падения ионов составляет 70°) длительностью 10 минут каждый.

На рисунке 4.10 представлены обзорные спектры пленки до и после каждого этапа ионного воздействия и результаты химического качественного и количественного анализа. После первого цикла ионного воздействия углерод распыляется практически полностью. Наблюдается подобное явление, как и в предыдущем эксперименте – суммарная атомная концентрация Nb и O после одного цикла модифицирования не изменяется. После второго и третьего циклов воздействия относительная концентрация ниобия увеличивается, а кислорода – уменьшается.

На рисунке 4.11 показаны результаты разложения спектральной линии Nb 3d пленки до и после каждого этапа модифицирования.

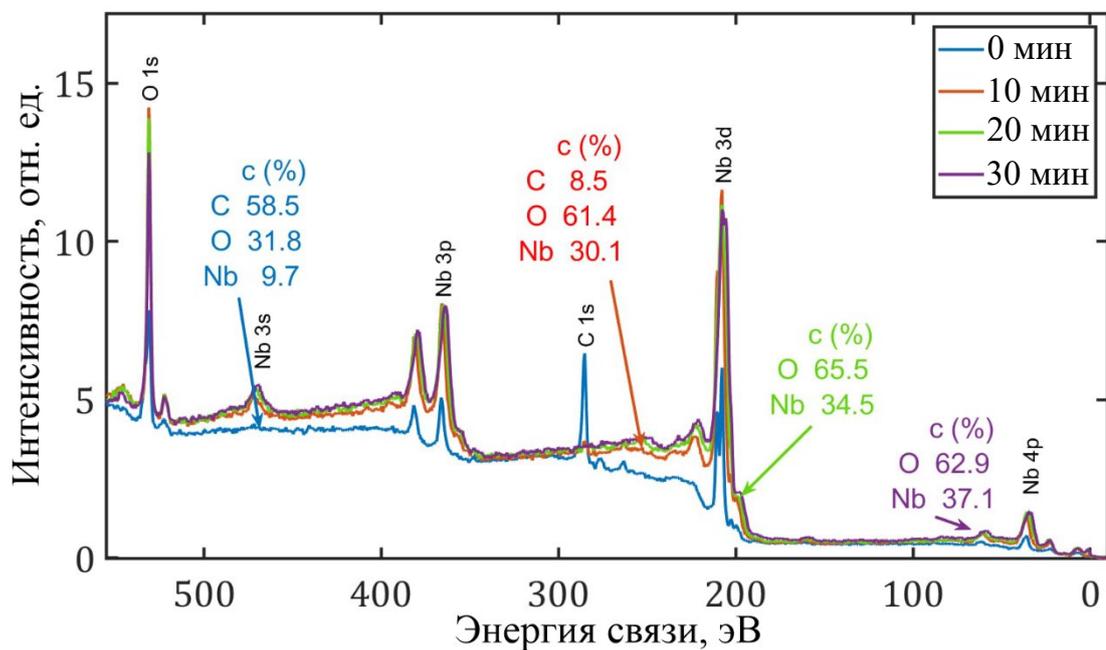


Рисунок 4.10. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры пленки до и после трех этапов модифицирования и результаты химического качественного и количественного анализа

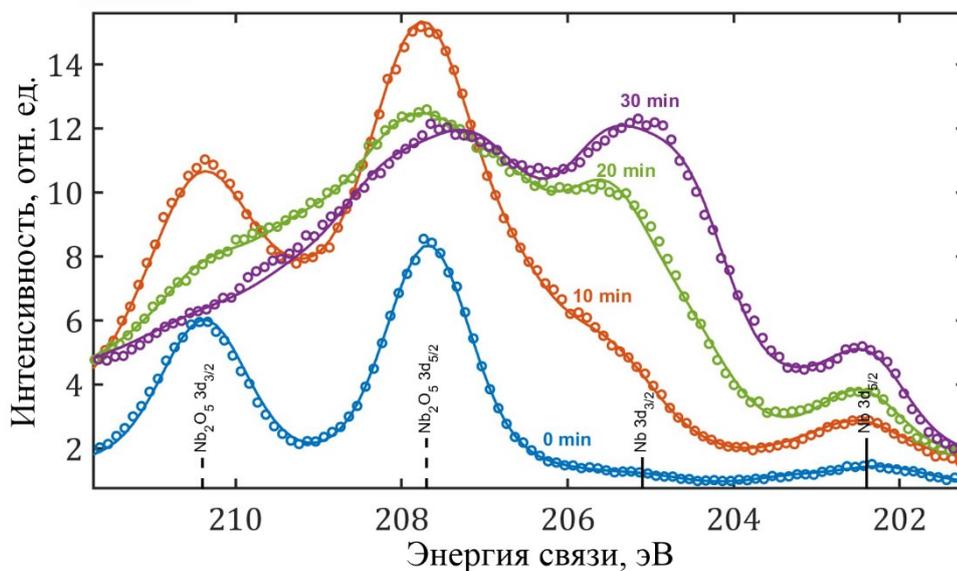


Рисунок 4.11. Результаты разложения спектральной линии Nb 3d пленки до и после модифицирования. Кружками обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – теоретическая интерпретация спектра

Результаты послойного фазового анализа пленки ниобия сведены в таблице 4.2. На поверхности пленки до облучения обнаружен углеводородный слой толщиной 1.3 нм, который практически полностью распыляется после первого цикла. В пленке ниобия до ионного воздействия обнаружены неоднородный слой пентаоксида ниобия Nb_2O_5 со средней толщиной 7.9 нм, а также нестехиометрический интерфейсный слой субоксида ниобия $\text{NbO}_{x \approx 0.8}$ толщиной 1.2 нм, который, предположительно, препятствует дальнейшему окислению пленки.

После первого цикла модифицирования формируются слой $x - \text{Nb}_2\text{O}_5$ толщиной 0.4 нм, который предположительно имеет другую кристаллическую структуру, и островковый многофазный слой, состоящий из 62% – NbO_2 , 31% – Nb_2O_3 и 7% – NbO , с усредненной толщиной 0.3 нм. Изменение толщины интерфейсного слоя может быть связано с его горизонтальной неоднородностью.

После 20 и 30 минут воздействия толщина поверхностного многофазного слоя увеличивается до 1.5 нм, и состав его изменяется: 38% – NbO_2 , 41% – Nb_2O_3 и 21% – NbO . Толщина пентаоксидного слоя уменьшается до 3.0 нм. Деликатное слаботочное ионное воздействие приводит к увеличению толщины поверхностного многофазного слоя за счет модификации пентаоксидного слоя. Также стоит отметить, что

суммарная толщина пленки уменьшается, это говорит о незначительном ее распылении.

Таблица 4.2. Послойный фазовый состав пленки ниобия до и после модифицирования (d – толщина слоя, $E_{св}$ – энергия связи)

До воздействия			Время облучения, мин								
			10			20			30		
d , нм	Ф-ла	$E_{св}$, эВ	d , нм	Ф-ла	$E_{св}$, эВ	d , нм	Ф-ла	$E_{св}$, эВ	d , нм	Ф-ла	$E_{св}$, эВ
$\sigma = 1.2$ $d_{ср} = 0.3$ $d_{маx} = 6$	Nb ₂ O ₅	207.6	0.3	0.62 NbO ₂ + 0.31 Nb ₂ O ₃ + 0.07 NbO	206.5 205.5 204.4	1.1	0.38 NbO ₂ + 0.41 Nb ₂ O ₃ + 0.21 NbO	206.5 205.5 204.4	1.5	0.38 NbO ₂ + 0.41 Nb ₂ O ₃ + 0.21 NbO	206.5 205.5 204.4
			0.4	x-Nb ₂ O ₅	208.1	0.5	x-Nb ₂ O ₅	208.1	0.5	x-Nb ₂ O ₅	208.1
			7.0	Nb ₂ O ₅	207.6	4.7	Nb ₂ O ₅	207.6	3.0	Nb ₂ O ₅	207.6
1.2	NbO _{x≈0.8}	203.2	0.8	NbO _{x≈0.8}	203.2	0.6	NbO _{x≈0.8}	203.2	0.8	NbO _{x≈0.8}	203.2
–	Nb	202.4	–	Nb	202.4	–	Nb	202.4	–	Nb	202.4
–	SiO ₂ /Si	–	–	SiO ₂ /Si	–	–	SiO ₂ /Si	–	–	SiO ₂ /Si	–

4.3.2. Формирование ультратонкого субоксидного слоя внутри слоя из высшего оксида

Для формирования ультратонкого субоксидного слоя внутри слоя из высшего оксида окисленной тонкой пленки ниобия применяется многоэтапное воздействие. В данном эксперименте исследовалась пленка ниобия (толщиной 50 нм), которая не покрывалась защитным слоем после ее создания. Очередность этапов воздействия и исследования пленки представлена на рисунке 4.12. Перед воздействием (I) и после каждого воздействия проводился *in situ* анализ мишени. В режиме распыления (этап II) энергия ионов аргона составляла 1.0 кэВ, углов падения ионов равен 70°. Флюенс облучения составлял $4 \cdot 10^{15}$ ион/см² при ионном токе 1.5 мкА. В режиме модифицирования (этап III) флюенс облучения составлял $0.7 \cdot 10^{15}$ ион/см² при ионном токе 0.5 мкА.



Рисунок 4.12. Этапы воздействия для формирования ультратонкого субоксидного слоя внутри слоя из высшего оксида

На рисунке 4.13 показана динамика изменения спектральных линий Nb 3d после различных этапов воздействия. До воздействия детальный спектр формируется в основном парциальным пиком высшего оксида Nb₂O₅. После распыления

дублетные спектральные линии высшего оксида накладываются на дублетные спектральные линии субоксидов и чистого ниобия. Вклад пиков высшего оксида, субоксидов и чистого ниобия в общую интенсивность спектральной линии меняется после каждого этапа воздействия на неоднородную пленку.

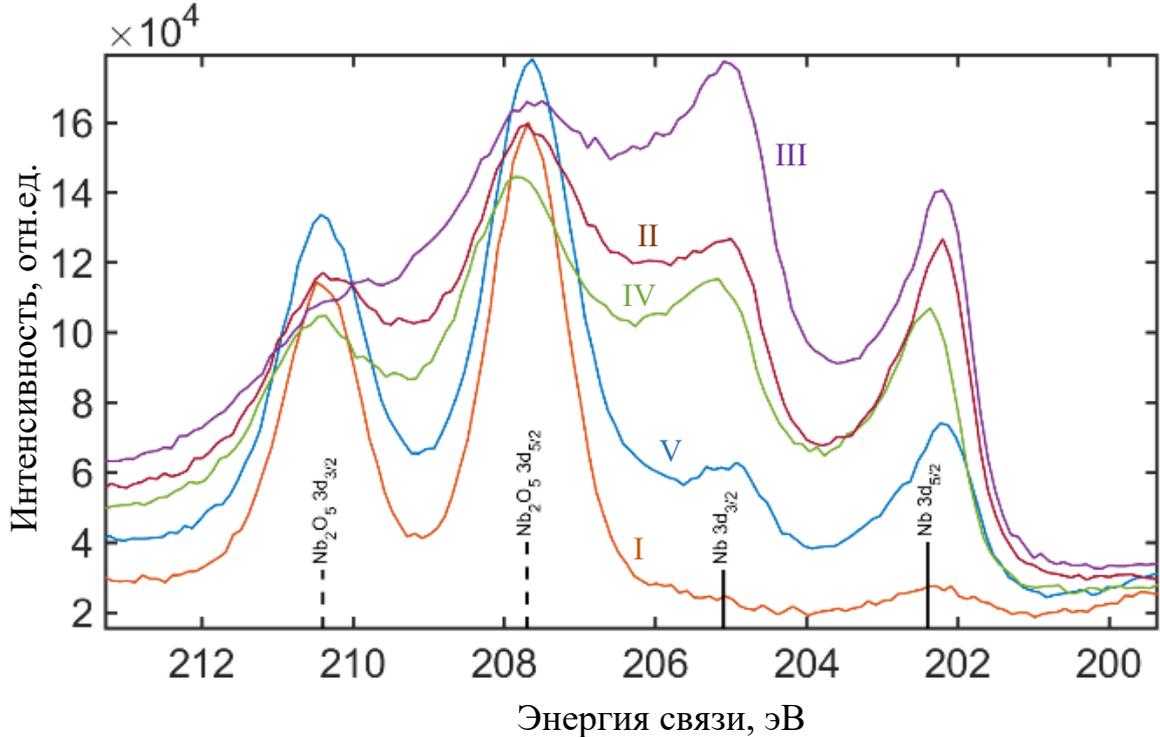


Рисунок 4.13. Детальные рентгеновские фотоэлектронные спектры линии Nb до и после воздействия. Цифрами обозначены спектры: I — до распыления; II — после распыления (20 мин); III — после модифицирования (10 мин); IV — после кратковременного окисления (1 мин); V — после длительного окисления (15 мин)

Результаты послойного химического фазового анализа неоднородных многослойных пленок ниобия представлены на рисунке 4.14. Атмосферное окисление тонкой ниобиевой пленки приводит к формированию неоднородного пентаоксидного слоя Nb_2O_5 толщиной 6.9 нм с параметрами шероховатости $\sigma = 1.5$ нм, $d_{\text{ср}} = 0.4$ нм и $d_{\text{мах}} = 7$ нм и интерфейсного слоя толщиной 2.1 нм. Толщины этих слоев и размер шероховатости поверхности значительно выше результатов предыдущего исследования, когда на пленку после изготовления наносился защитный слой. На поверхности обнаружен углеводородный слой толщиной 1.2 нм.

Распыление приводит к формированию поверхностного многофазного слоя, состоящего из 47% – NbO_2 , 39% – Nb_2O_3 и 14% – NbO , и уменьшению толщины пентаоксидного слоя Nb_2O_5 почти в 2 раза (примерно на 4 нм). Уменьшение толщины

интерфейсного слоя может быть связано с его горизонтальной неоднородностью, а также неравномерностью распыления неровной поверхности. Углеродородный слой полностью распыляется.

Модифицирование (этап III) приводит к росту поверхностного многофазного слоя за счет уменьшения толщины пентаоксидного слоя, причем его фазовый состав остается постоянным. Толщина интерфейсного слоя находится в пределах погрешности.

Кратковременное окисление (этап IV) приводит к изменению химического состава поверхностного многофазного слоя 30% – NbO₂, 52% – Nb₂O₃ и 18% – NbO и частичному окислению его до пентаоксида ниобия Nb₂O₅. Окисление длительно-стью 15 минут (этап V) приводит к росту толщины пентаоксидного слоя Nb₂O₅ в два раза. Состав многофазного слоя изменяется в сторону увеличения степени окисления и становится: 66% – NbO₂, 18% – Nb₂O₃ и 16% – NbO. Эффективная толщина многофазного слоя становится равной 0.2 нм, то есть слой интерпретируется не как сплошной, а как неоднородный, имеющий островковую структуру.

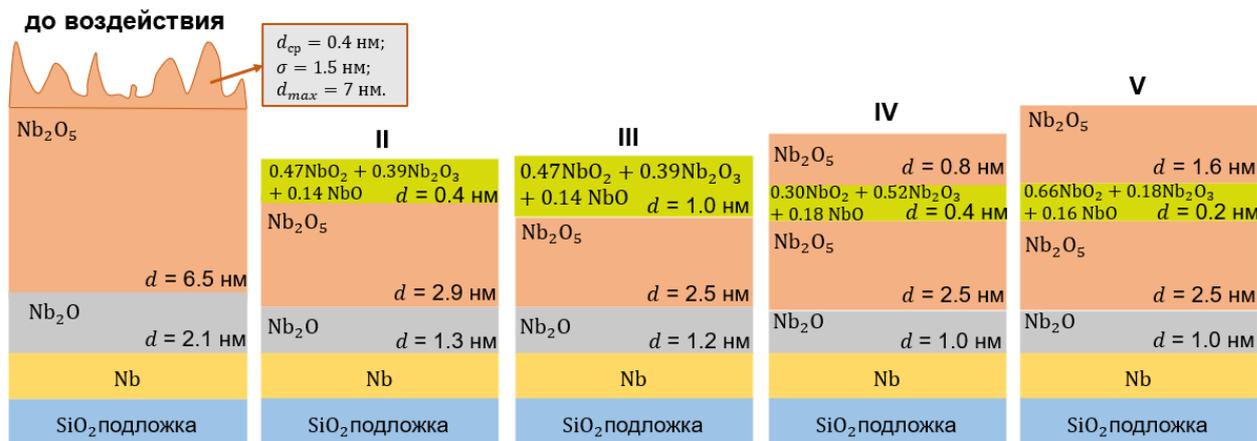


Рисунок 4.14. Результаты послойного химического фазового анализа неоднородных многослойных пленок ниобия: I — до распыления; II — после распыления (20 мин); III — после модифицирования (10 мин); IV — после кратковременного окисления (1 мин); V — после длительного окисления (15 мин)

4.3.3. Формирование чередующихся субоксидных слоев с различной степенью окисления металла

Для формирования чередующихся субоксидных слоев с различной степенью окисления ниобия применяется многоэтапное воздействие, очередность которых представлена на рисунке 4.15. В данном эксперименте исследовалась пленка ниобия

(толщиной 15 нм), которая не покрывалась защитным слоем после создания. Перед воздействием (I) и после каждого воздействия проводился *in situ* анализ мишени. Флюенс облучения в режиме распыления составлял $6 \cdot 10^{15}$ ион/см², в режиме модифицирования – $1 \cdot 10^{15}$ ион/см².



Рисунок 4.15. Этапы воздействия для формирования чередующихся субоксидных слоев с различной степенью окисления металла

На рисунке 4.16 приведены детальные рентгеновские фотоэлектронные спектры линия Nb 3d. Цифрами обозначены спектры: 1 — до распыления; 2 — после распыления (30 мин); 3 — после модифицирования (15 мин); 4 — после кратковременного окисления (1 мин); 5 — после модифицирования (15 мин).

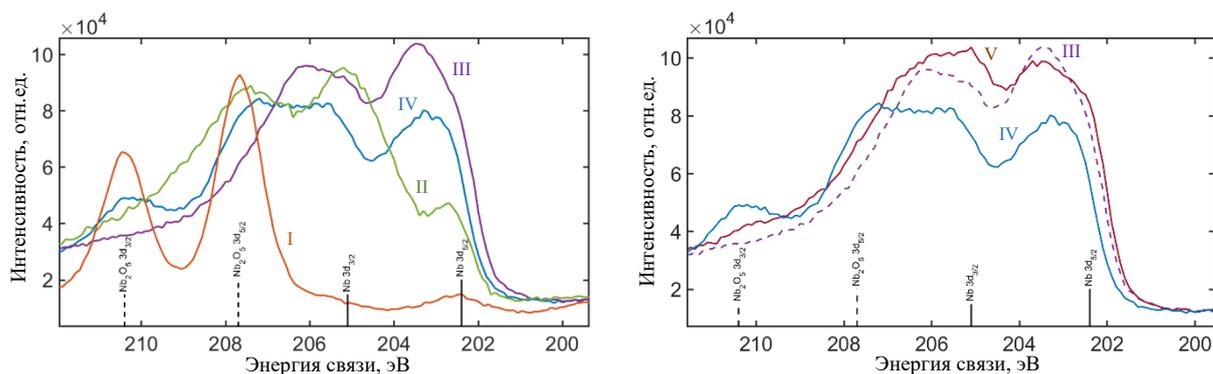


Рисунок 4.16. Детальные рентгеновские фотоэлектронные спектры линия Nb 3d.

Цифрами обозначены спектры: 1 — до распыления; 2 — после распыления (30 мин); 3 — после модифицирования (15 мин); 4 — после кратковременного окисления (1 мин); 5 — после модификации (15 мин)

В таблице 4.3 представлены результаты послойного химического фазового анализа после каждого этапа формирования оксидных и субоксидных слоев.

Таблица 4.3. Послойный химический фазовый состав неоднородных многослойных ПЛЕНОК

слой	1		2		3		4		5	
	<i>d</i> , нм	формула	<i>d</i> , нм	формула	<i>d</i> , нм	формула	<i>d</i> , нм	формула	<i>d</i> , нм	формула
4	–	–	–	–	1.62 ± 0.23	0.22 NbO+ 0.78 Nb ₂ O	0.65 ± 0.10	Nb ₂ O ₅	0.96 ± 0.16	Nb ₂ O

3	–	–	1.43 ± 0.21	0.16 NbO ₂ + 0.34 Nb ₂ O ₃ + 0.50 NbO	0.33 ± 0.06	0.67 NbO ₂ + 0.33 Nb ₂ O ₃	1.33 ± 0.11	0.27 NbO ₂ + 0.36 NbO+ 0.37 Nb ₂ O	0.88 ± 0.15	0.24 NbO ₂ + 0.21 Nb ₂ O ₃ + 0.55 NbO
2	8.4 ± 0.4	Nb ₂ O ₅	2.3 ±	Nb ₂ O ₅	1.0 ± 0.2	Nb ₂ O ₅	0.8 ± 0.3	Nb ₂ O ₅	1.1 ± 0.3	Nb ₂ O ₅
1	1.6 ± 0.3	Nb ₂ O	1.4 ±	Nb ₂ O	1.3 ± 0.3	Nb ₂ O	1.0 ± 0.3	Nb ₂ O	0.9 ± 0.3	Nb ₂ O
0		Nb		Nb		Nb		Nb		Nb

Послойный анализ показывает, что при атмосферном окислении пленок под слоем из высшего оксида формируется переходной слой между высшим оксидом и металлом толщиной порядка 2 нм. При распылении было снято порядка 6 нм слоя из высшего оксида. Распыление ионами с энергией 1 кэВ приводит к образованию сверху субоксидного слоя большей толщины чем при распылении ионами 500 эВ. Это объясняется тем, что средняя глубина проникновения ионов с энергией 1 кэВ в полтора раза больше, чем для ионов с энергией 0,5 кэВ. После первого цикла модифицирования на поверхности образовался субоксидный слой толщиной порядка 2 нм. Кратковременное окисление приводит к формированию монослоя из высшего оксида. Второй цикл модифицирования приводит к формированию поверхностного слоя с малой степенью окисления ниобия. При увеличении глубины степень окисления ниобия возрастает и на глубине 2 нм становится максимальной. После 3 нм наблюдается слой малой степенью окисления. Этот слой сохранился от исходной структуры до распыления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложена модификация алгоритма послойного химического фазового анализа окисленных ниобиевых пленок, основанного на модели плоскопараллельных слоев мишени, с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. Предлагается многоэтапный процесс разложения спектральных фотоэлектронных линий, полученных для различных углов зондирования, в области нерассеянных фотоэлектронов на группы парциальных пиков с последовательным учетом многократно неупруго-рассеянных фотоэлектронов. Функции неупругих потерь энергии фотоэлектронов в объеме и на поверхности описываются несколькими выражениями. Для уточнения значений энергии связи различных металл-оксидных фаз предложено использование метода функционала плотности. При расчете толщин слоев учитывается влияние многократного упругого рассеяния фотоэлектронов. Показано, что для получения наиболее точных результатов анализа образцы необходимо исследовать как минимум под тремя различными углами зондирования. Предложенный многоэтапный алгоритм химического анализа позволяет определить послойный химический фазовый состав металл-оксидных ультратонких пленок с субнанометровым разрешением.

2. Получено аналитическое выражение для расчета функции фотоэлектронной эмиссии от мишени с периодическими наноструктурами на поверхности с учетом эффекта затенения поверхности в приближении «прямо-вперед». Разработан численный метод расчета функции фотоэлектронной эмиссии от слоисто-неоднородной мишени со стохастической наноструктурированной поверхностью. Полученные аналитические выражения для фотоэлектронной эмиссии от мишеней с периодическими и стохастическими поверхностными неоднородностями позволяют рассчитывать рентгеновские фотоэлектронный спектры в широком диапазоне потерь энергии для различных углов визирования. Моделирование функций фотоэлектронной эмиссии от различных моделей мишени показывает, что модели гладкого поверхностного слоя и слоя с периодическими неоднородностями не подходят для описания мишени со стохастической поверхностью.

3. Создан метод определения послойного химического фазового состава неоднородных пленок с наноразмерной шероховатой поверхностью на основе

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. Метод основан на модели многослойной мишени со стохастическим поверхностным слоем. Метод позволяет определить послойный фазовый профиль пленки и средние размерные параметры ее поверхностного наноструктурированного слоя. Результаты анализа пленки, полученного по предлагаемому методу, были верифицированы с помощью атомно-силовой микроскопии.

4. Выделены и оптимизированы два основных режима ионного облучения поверхности пленки: модифицирование и распыление. Режим модифицирования (флюенс – менее $1,3 \cdot 10^{15}$ ион/см², начальная энергия ионов – 0,5 кэВ, угол падения ионов от нормали к поверхности – 70°) приводит к кислородному обеднению оксидных слоев без существенного изменения его толщины за счет более интенсивного распыления атомов кислорода мишени. Режим распыления (флюенс – $5 \cdot 10^{15}$ ион/см², начальная энергия ионов – 1,0 кэВ, угол падения ионов от нормали к поверхности – 70°) приводит не только к модифицированию поверхности, но и позволяет эффективно изменять толщину слоя.

5. Предложен метод контролируемого формирования наноструктурированных металл-оксидных пленок, который основан на чередовании различных режимов модифицирования, распыления и кратковременного окисления и позволяет создавать неоднородные многослойные пленки с известным химическим фазовым составом по глубине.

В качестве продолжения работы можно предложить теоретическое и экспериментальное *in situ* исследование послойного химического фазового состава пленок и их физико-химических свойств в зависимости от условий создания (технологии напыления, толщины и состава пленки, типа подложки) и воздействия внешних различных факторов (проникающего потока частиц и излучений, атмосферного окисления, термоциклирования).

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**В рецензируемых журналах, индексируемых Scopus/WoS/RSCI:**

А1. Лукьянцев Д.С., Лубенченко А.В., Иванов Д.А., Лубенченко О.И. Модификация и распыление неоднородных многослойных окисленных металлических пленок слаботочными пучками ионов аргона // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2024. – № 5. – С. 69-77. DOI: 10.31857/S1028096024050106, авт.вклад 0.9 п.л. из 1.11 п.л. (РИНЦ: ИФ – 0.303).

А2. Лубенченко А.В., Лубенченко О.И., Иванов Д.А., Лукьянцев Д.С., Павлоцкий А.Б., Павлов О.Н., Иванова И.В. Послойный анализ многослойных неоднородных ультратонких пленок с субнанометровым разрешением // Журнал технической физики. – 2024. – Т. 94, № 8. – С. 1229-1239, авт.вклад 0.65 п.л. из 1.11 п.л. (РИНЦ: ИФ – 0.717). [Lubenchenko A.V., Lubenchenko O.I., Ivanov D.A., **Lukyantsev D.S.**, Pavolotsky A.B., Pavlov O.N., Ivanova I.V. Depth profiling of multilayer inhomogeneous ultra-thin films with a sub-nanometer resolution // Technical Physics. – 2024. – Vol. 69, № 8. – P. 1137-1147. DOI: 10.61011/TP.2024.08.59000.112-24, авт.вклад 0.65 п.л. из 1.11 п.л. (WoS: JIF – 1.1)].

А3. Лукьянцев Д.С., Лубенченко А.В., Иванов Д.А., Будаев В.П., Павлов И.Н., Павлов О.Н. Численное моделирование фотоэлектронной эмиссии от наноструктурированной поверхности // Ядерная физика и инжиниринг. – 2024. – Т. 15, № 4. – С. 400-408, авт.вклад 0.8 п.л. из 0.94 п.л. (РИНЦ: ИФ – 0.056). [**Lukyantsev D.S.**, Lubenchenko A.V., Ivanov D.A., Budaev V.P., Pavlov I.N., Pavlov O.N., Lubenchenko O.I. Numerical Simulation of Photoelectric Emission from a Nano-structured Surface // Physics of Atomic Nuclei. – 2023. – Vol. 86, № 10. – P. 2344-2351. DOI: 10.1134/S1063778823100290, авт.вклад 0.8 п.л. из 0.94 п.л. (WoS: JIF – 0.3)].

А4. Лукьянцев Д.С., Лубенченко А.В., Иванов Д.А., Лубенченко О.И., Федотов А.С. Влияние наноразмерных горизонтальных неоднородностей на послойный анализ поверхности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2022. – Т. 22, № 6. – С. 1104-1111, авт.вклад 0.85 п.л. из 0.94 п.л. (РИНЦ: ИФ – 0.588). [**Lukyantsev D.S.**, Lubenchenko A.V., Ivanov D.A., Lubenchenko O.I., Fedotov A.S. Influence of nano-sized horizontal inhomogeneities on surface profiling by means of XPS // Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics. – 2022. – Vol. 22, № 6. –

P. 1104-1111. DOI: 10.17586/2226-1494-2022-22-6-1104-1111, авт.вклад 0.85 п.л. из 0.94 п.л. (Scopus: SJR – 0.151)].

A5. Лубенченко А.В., Иванов Д.С., Лубенченко О.И., Паволоцкий А.Б., **Лукьянцев Д.С.**, Ячук В.А., Павлов О.Н. Формирование неоднородных оксидных и субоксидных слоев на ультратонкой металлической пленке при многократном окислении и ионном распылении // Журнал технической физики. – 2022. – Т. 92, № 8. – С. 1172-1178, авт.вклад 0.45 п.л. из 0.81 п.л. (РИНЦ: ИФ – 0.717). [Lubenchenko A.V., Ivanov D.A., Lubenchenko O. I., Pavolotsky A.B., **Lukiantsev D.S.**, Iachuk V.A., Pavlov O.N. Formation of inhomogeneous oxide and suboxide layers on an ultra-thin metal film by multiple oxidation and ion sputtering // Technical Physics. – 2022. – Vol. 67, № 8. – P. 990-995. DOI: 10.21883/TP.2022.08.54561.68-22, авт.вклад 0.45 п.л. из 0.81 п.л. (WoS: JIF – 1.1)].

В сборниках конференций, индексируемых Scopus:

A6. Lubenchenko A.V., Lubenchenko O.I., Ivanov D.A., **Lukyantsev D.S.**, Ivanova I.V. Website XPS.mpei.ru: a Tool for XPS Analysis of Solid Surface // 2024 7th International Conference on Information Technologies in Engineering Education (Inforino). – IEEE, 2024. – P.1-4., DOI: 10.1109/Inforino60363.2024.10552030, авт.вклад 0.2 п.л. из 0.5 п.л.

A7. Lubenchenko A.V., Ivanov D.A., **Lukiantsev D.S.**, Smirnov M.B., Pavlov O.N. Investigation of the effect of multiple oxidation and ion sputtering on the formation of inhomogeneous oxide layers on the surface of an ultrathin metal film // 2023 5th International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering (REEPE). – IEEE, 2023. – P.1-5. DOI: 10.1109/REEPE57272.2023.10086730, авт.вклад 0.25 п.л. из 0.56 п.л.

A8. **Lukiantsev D.S.**, Lubenchenko A.V., Ivanov D.A., Lubenchenko O.I., Pavolotsky A.B., Iachuk V.A., Pavlov O.N. The Formation of nanosuboxide layers in the oxide of niobium in low-power ion beam of argon // 2021 3rd International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering (REEPE). – IEEE, 2021. – P. 1-4. DOI: 10.1109/REEPE51337.2021.9388002, авт.вклад 0.45 п.л. из 0.56 п.л.

A9. Lubenchenko A.V., **Lukyantsev D.S.**, Pavolotsky A.B., Ivanov D.A., Lubenchenko O.I., Ivanova I.V., Iachuk V.A., Pavlov O.N. Controlled Ultra-Thin Suboxide Films Generation in Metal-Oxide Systems by Ar+Ion Irradiation // Journal of Physics:

Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – Vol. 1695. – P. 012025. DOI: 10.1088/1742-6596/1695/1/012025, авт.вклад 0.3 п.л. из 0.42 п.л.

A10. Lubenchenko A.V., Ivanov D.A., **Lukiantsev D.S.** Application of MatLab for Processing X-ray Photoelectron Spectroscopy Spectra // 2020 V International Conference on Information Technologies in Engineering Education (Inforino). – IEEE, 2020. – P. 1-4. DOI: 10.1109/Inforino48376.2020.9111800, авт.вклад 0.4 п.л. из 0.5 п.л.

A11. Lubenchenko A.V., Lubenchenko O.I., Ivanov D.A., Ivanova I.V., Iachuk V.A., **Lukiantsev D.S.** Acceleration of Monte Carlo Simulation of Electron Transport // 2020 V International Conference on Information Technologies in Engineering Education (Inforino). – IEEE, 2020. – P. 1-4. DOI: 10.1109/Inforino48376.2020.9111861, авт.вклад 0.15 п.л. из 0.5 п.л.

A12. Lubenchenko A.V., Iachuk V.A., Lubenchenko O.I., Ivanov D.A., **Lukiantsev D.S.**, Lashkov I.A. XPS Study of Air-Oxidized Chrome Thin Films // 2020 International Youth Conference on Radio Electronics, Electrical and Power Engineering (REEPE). – IEEE, 2020. – P. 1-4. DOI: 10.1109/REEPE49198.2020.9059145, авт.вклад 0.15 п.л. из 0.5 п.л.

A13. Lubenchenko A.V., Ivanov D.A., Lubenchenko O.I., Yachuk V.A., Pavlov O.N., Lashkov I.A., **Lukyantsev D.S.** Non-destructive chemical and phase layer profiling of multi-component multilayer thin ultrathin films //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – Vol. 1370. – P. 012048. DOI: 10.1088/1742-6596/1370/1/012048, авт.вклад 0.25 п.л. из 0.56 п.л.

Свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ:

A14. Лубенченко А.В., Иванов Д.А., Лубенченко О.И., Иванова И.В., **Лукьянцев Д.С.** Программа для моделирования фотоэлектронной эмиссии от мишени с горизонтальными периодическими неоднородностями нанометрового масштаба на ее поверхности. Заявка № 2023682803. Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ – 31.10.2023.

A15. Лубенченко А.В., Иванов Д.А., Лубенченко О.И., Иванова И.В., **Лукьянцев Д.С.** Программа для моделирования фотоэлектронной эмиссии от мишени со стохастическими неоднородностями на ее поверхности. Заявка № 2023682764. Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ – 31.10.2023.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность своему научному руководителю д.т.н. А.В. Лубенченко и к.т.н. Д.А. Иванову за безграничное терпение, плодотворные обсуждения и неоценимую поддержку при подготовке диссертационной работы на всех ее этапах.

Автор благодарен к.т.н. А.Б. Паволоцкому (Технический университет Чалмерса, Космическая Обсерватория Унсала) за предоставленные образцы; к.т.н. И.Н. Павлову (НИУ «МЭИ», кафедра физики) за помощь в получении изображений атомно-силовой микроскопии; О.Н. Павлову (НИУ «МЭИ», кафедра общей физики и ядерного синтеза) за совместную работу по измерению рентгеновских фотоэлектронных спектров и ионному облучению образцов; к.т.н. А.Ю. Марченкову (НИУ «МЭИ», кафедра технологии металлов), д.ф.-м.н. В.П. Будаеву, к.ф.-м.н. В.В. Манухину и д.т.н. С.Д. Федоровичу (НИУ «МЭИ», кафедра общей физики и ядерного синтеза) за ценные советы.

Также автор выражает благодарность к.х.н. Е.В. Соколенко (СКФУ, кафедра геофизических методов поисков и разведки месторождений полезных ископаемых), к.ф.-м.н. Н.В. Ждановой и к.т.н. И.С. Козьминой (НИУ «МЭИ», кафедра теоретических основ электротехники) за привитый интерес к науке.

ЛІТЕРАТУРА

1. Electrochemical Energy Storage Applications of CVD Grown Niobium Oxide Thin Films / R. Fiz, L. Appel, A. Gutiérrez-Pardo [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – Vol. 8. – № 33. – P. 21423-21430.
2. Thin-Metal-Film-Based Transparent Conductors: Material Preparation, Optical Design, and Device Applications / C. Zhang, C. Ji, Y. Park, L. J. Guo // *Advanced Optical Materials*. – 2021. – Vol. 9. – Thin-Metal-Film-Based Transparent Conductors. – № 3. – P. 2001298.
3. Ultrathin-metal-film-based transparent electrodes with relative transmittance surpassing 100% / C. Ji, D. Liu, C. Zhang, L. Jay Guo // *Nature Communications*. – 2020. – Vol. 11. – № 1. – P. 3367.
4. Fortunato, E. Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances / E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins // *Advanced Materials*. – 2012. – Vol. 24. – Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors. – № 22. – P. 2945-2986.
5. Ordered-mesoporous Nb₂O₅/carbon composite as a sodium insertion material / H. Kim, E. Lim, C. Jo [et al.] // *Nano Energy*. – 2015. – Vol. 16. – P. 62-70.
6. Orthorhombic niobium oxide nanowires for next generation hybrid supercapacitor device / X. Wang, C. Yan, J. Yan [et al.] // *Nano Energy*. – 2015. – Vol. 11. – P. 765-772.
7. Versatile electrochromic energy storage smart window utilizing surfactant-assisted niobium oxide thin films / R. U. Amate, P. J. Morankar, A. M. Teli [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – Vol. 484. – P. 149556.
8. Granqvist, C. G. Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices / C. G. Granqvist // *Thin Solid Films*. – 2014. – Vol. 564. – Electrochromics for smart windows. – P. 1-38.
9. Electrical transport properties of thin-film metal-oxide-metal Nb₂O₅ oxygen sensors / D. Rosenfeld, P. E. Schmid, S. Széles [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1996. – Vol. 37. – № 1-2. – P. 83-89.
10. Krishna, M. G. Thickness and oxygen pressure dependent optical properties of niobium oxide thin films / M. G. Krishna, A. K. Bhattacharya // *International Journal of Modern Physics B*. – 1999. – Vol. 13. – № 04. – P. 411-418.

11. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation / A. G. S. Prado, L. B. Bolzon, C. P. Pedroso [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2008. – Vol. 82. – № 3-4. – P. 219-224.
12. Fast self-bleaching Nb₂O₅-based photochromics for high security dynamic anti-counterfeiting and optical storage applications / P. Li, Z. Zhang, X. Gao [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 435. – P. 134801.
13. Eisenbarth, E. Biomimetic implant coatings / E. Eisenbarth, D. Velten, J. Breme // *Biomolecular Engineering*. – 2007. – Vol. 24. – № 1. – P. 27-32.
14. Electrochemical DNA biosensors based on thin gold films sputtered on capacitive nanoporous niobium oxide / S. Rho, D. Jahng, J. H. Lim [et al.] // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2008. – Vol. 23. – № 6. – P. 852-856.
15. Electrochemical biosensors for sars-cov-2 detection / M. S. Andrianova, O. S. Panova, A. A. Titov [et al.] // *Lomonosov chemistry journal*. – 2023. – Vol. 64. – №5, 2023. – P. 407-440.
16. Nanoscale biosensor with integrated thermoregulation controller for DNA diagnostics. / I. I. Tsiniaikin, G. V. Presnova, I. V. Bozhev [et al.] // *Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 3: Fizika, Astronomiya*. – 2023. – №2_2023. – P. 2320701-1-2320701-7.
17. Low-Temperature, Nontoxic Water-Induced Metal-Oxide Thin Films and Their Application in Thin-Film Transistors / G. Liu, A. Liu, H. Zhu [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2015. – Vol. 25. – № 17. – P. 2564-2572.
18. Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors / K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi [et al.] // *Nature*. – 2004. – Vol. 432. – № 7016. – P. 488-492.
19. A Multi-Electrode System for the Implementation of Solid-State Quantum Devices Based on a Disordered System of Dopant Atoms in Silicon / S. A. Dagesyan, S. Yu. Ryzhenkova, I. V. Sapkov [et al.] // *Moscow University Physics Bulletin*. – 2020. – Vol. 75. – № 4. – P. 331-335.
20. Single-electron transistor with an island formed by several dopant phosphorus atoms / S. A. Dagesyan, V. V. Shorokhov, D. E. Presnov [et al.] // *Moscow University Physics Bulletin*. – 2017. – Vol. 72. – № 5. – P. 474-479.

21. A Method for Reconstructing the Potential Profile of Surfaces Coated with a Dielectric Layer / I. V. Bozhev, A. S. Trifonov, D. E. Presnov [et al.] // *Moscow University Physics Bulletin*. – 2020. – Vol. 75. – № 1. – P. 70-75.
22. L. Chua. Memristor-The missing circuit element / L. Chua // *IEEE Transactions on Circuit Theory*. – 1971. – Vol. 18. – № 5. – P. 507-519.
23. The missing memristor found / D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart, R. S. Williams // *Nature*. – 2008. – Vol. 453. – № 7191. – P. 80-83.
24. Mazumder, P. Memristors: Devices, Models, and Applications [Scanning the Issue] / P. Mazumder, S.-M. Kang, R. Waser // *Proceedings of The IEEE - PIEEE*. – 2012. – Vol. 100. – P. 1911-1919.
25. Redox-Based Resistive Switching Memories – Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges / R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, K. Szot // *Advanced Materials*. – 2009. – Vol. 21. – № 25-26. – P. 2632-2663.
26. Metal oxide memories based on thermochemical and valence change mechanisms / J. J. Yang, I. H. Inoue, T. Mikolajick, C. S. Hwang // *MRS Bulletin*. – 2012. – Vol. 37. – № 2. – P. 131-137.
27. Белов, А. Н. Мемристорные структуры для микро-и наноэлектроники. Физика и технология / А. Н. Белов, А. А. Перевалов, В. И. Шевяков // *Известия высших учебных заведений*. – 2017. – Т. 22. – № 4. – С. 42017305.
28. Dias, C. D. S. Memristors: A Journey from Material Engineering to Beyond Von-Neumann Computing / C. D. S. Dias, P. F. Butzen // *Journal of Integrated Circuits and Systems*. – 2021. – Vol. 16. – Memristors. – № 1. – P. 1-15.
29. Мемристоры-новый тип элементов резистивной памяти для наноэлектроники / А. Гудков, А. Гогин, М. Кик [и др.] // *Электроника: Наука, технология, бизнес*. – 2014. – № 5. – С. 156-162.
30. Лазерный синтез тонких пленок оксидов ниобия и тантала и мемристоров на их основе / О. А. Новодворский, О. Д. Храмова, Л. С. Паршина [и др.] // *Nanoindustry Russia*. – 2021. – Т. 14. – № 7s. – С. 666-668.
31. Memristive switching mechanism for metal/oxide/metal nanodevices / J. J. Yang, M. D. Pickett, X. Li [et al.] // *Nature Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 3. – № 7. – P. 429-433.

32. Effect of Interdiffusion and Crystallization on Threshold Switching Characteristics of Nb/Nb₂O₅/Pt Memristors / S. K. Nandi, S. K. Nath, S. K. Das [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2023. – Vol. 15. – № 50. – P. 58613-58622.
33. The mechanism of electroforming of metal oxide memristive switches / J. Joshua Yang, F. Miao, M. D. Pickett [et al.] // Nanotechnology. – 2009. – Vol. 20. – № 21. – P. 215201.
34. Multilayer Metal-Oxide Memristive Device with Stabilized Resistive Switching / A. Mikhaylov, A. Belov, D. Korolev [et al.] // Advanced Materials Technologies. – 2020. – Vol. 5. – № 1. – P. 1900607.
35. Мемристор. Изготовление структуры и исследование ее свойств. Лабораторный практикум для 5 курса ФФКЭ МФТИ. – Московский физико-технический институт (государственный университет), .
36. Hota, M. K. Switching Mechanism in Au Nanodot-Embedded Nb₂O₅ Memristors / M. K. Hota, M. K. Bera, C. K. Maiti // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2014. – Vol. 14. – № 5. – P. 3538-3544(7).
37. Мемристоры на основе диоксидов ванадия и титана, полученные методом импульсного лазерного осаждения / О. А. Новодворский, Л. С. Паршина, А. А. Лотин [и др.]. – 2018. – № 4. – С. 30-36.
38. Резистивные переключения и диодные свойства мезоскопических структур на основе оксидов ниобия / Н. А. Тулина, А. Н. Россоленко, И. Ю. Борисенко [и др.] // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2015. – Т. 79. – № 6. – С. 836-839.
39. Hickmott, T. W. Electroluminescence, Bistable Switching, and Dielectric Breakdown of Nb₂O₅ Diodes / T. W. Hickmott // Journal of Vacuum Science and Technology. – 1969. – Vol. 6. – № 5. – P. 828-833.
40. Nico, C. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects / C. Nico, T. Monteiro, M. P. F. Graça // Progress in Materials Science. – 2016. – Vol. 80. – P. 1-37.
41. Binary alloy phase diagrams / T. B. Massalski, H. Okamoto, ASM International. – 2nd ed. – Materials Park, Ohio : ASM International, 1990. – 3 с.
42. Gupta, C. K. Extractive metallurgy of niobium / C. K. Gupta, A. K. Suri. – 1994.

43. Lindau, I. Oxidation of Nb as studied by the uv-photoemission technique / I. Lindau, W. E. Spicer // *Journal of Applied Physics*. – 1974. – Vol. 45. – № 9. – P. 3720-3725.
44. Atomic-Scale Chemical-Analyses of Niobium for Superconducting Radio-Frequency Cavities / K. E. Yoon, D. N. Seidman, P. Bauer [et al.] // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. – 2007. – Vol. 17. – № 2. – P. 1314-1317.
45. Grundner, M. XPS and AES studies on oxide growth and oxide coatings on niobium / M. Grundner, J. Halbritter // *Journal of Applied Physics*. – 1980. – Vol. 51. – № 1. – P. 397-405.
46. Wu, A. T. Investigation of oxide layer structure on niobium surface using a secondary ion mass spectrometry / A. T. Wu // *Proceedings of the 12th International Workshop on RF Superconductivity*. – 2006. – Vol. 441. – № 1. – P. 79-82.
47. XPS analysis of the surface composition of niobium for superconducting RF cavities / A. Daccà, G. Gemme, L. Mattera, R. Parodi // *Applied Surface Science*. – 1998. – Vol. 126. – № 3. – P. 219-230.
48. Anodic Oxidation of Niobium Sheets and Porous Bodies : Heat-Treatment of the Nb/Nb-Oxide System / K. Kovács, G. Kiss, M. Stenzel, H. Zillgen // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2003. – Vol. 150. – № 8. – P. B361.
49. Bach, D. EELS investigations of stoichiometric niobium oxides and niobium-based capacitors / D. Bach. – Universität Karlsruhe (TH), 2009.
50. X-ray investigation of subsurface interstitial oxygen at Nb/oxide interfaces / M. Delheusy, A. Stierle, N. Kasper [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 92. – № 10. – P. 101911.
51. Halbritter, J. On the oxidation and on the superconductivity of niobium / J. Halbritter // *Applied Physics A*. – 1987. – Vol. 43. – № 1. – P. 1-28.
52. Electronic structure of niobium oxides / E. Z. Kurmaev, A. Moewes, O. G. Bureev [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – Vol. 347. – № 1. – P. 213-218.
53. Superconductivity in the TiO and NbO systems / J. K. Hulm, C. K. Jones, R. A. Hein, J. W. Gibson // *Journal of Low Temperature Physics*. – 1972. – Vol. 7. – № 3. – P. 291-307.

54. Sintered NbO Powders for Electronic Device Applications / C. Nico, M. R. N. Soares, J. Rodrigues [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115. – № 11. – P. 4879-4886.
55. Effect of processing method on physical properties of Nb₂O₅ / M. R. N. Soares, S. Leite, C. Nico [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2011. – Vol. 31. – № 4. – P. 501-506.
56. Threshold-switching characteristics of a nanothin-NbO₂-layer-based Pt/NbO₂/Pt stack for use in cross-point-type resistive memories / S. Kim, J. Park, J. Woo [et al.] // *Microelectronic Engineering*. – 2013. – Vol. 107. – P. 33-36.
57. Reduced Threshold Current in NbO₂ Selector by Engineering Device Structure / X. Liu, S. K. Nandi, D. K. Venkatachalam [et al.] // *IEEE Electron Device Letters*. – 2014. – Vol. 35. – № 10. – P. 1055-1057.
58. Electron Energy-Loss Spectroscopy (EELS) Study of NbO_x Film for Resistive Memory Applications / J. Zhang, K. Norris, K. Samuels [et al.] // *Microscopy and Microanalysis*. – 2015. – Vol. 21. – № S3. – P. 285-286.
59. Terao, N. Structures des Oxydes de Niobium / N. Terao // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1963. – Vol. 2. – № 3. – P. 156.
60. Forghany, S. K. E. Reduction and polymorphic transformation of B-Nb₂O₅ / S. K. E. Forghany, J. S. Anderson // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1981. – № 1. – P. 255-261.
61. Schäfer, H. The Modifications of Niobium Pentoxide / H. Schäfer, R. Gruehn, F. Schulte // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1966. – Vol. 5. – № 1. – P. 40-52.
62. First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide / C. Valencia-Balvín, S. Pérez-Walton, G. M. Dalpian, J. M. Osorio-Guillén // *Computational Materials Science*. – 2014. – Vol. 81. – P. 133-140.
63. Invar effect in n-Nb₂O₅, α_{ht}-Nb₂O₅, and L-Nb₂O₅ / L. A. Reznichenko, V. V. Akhnazarova, L. A. Shilkina [et al.] // *Crystallography Reports*. – 2009. – Vol. 54. – № 3. – P. 483-491.
64. Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: fundamental properties, synthesis methods and applications / R. A. Rani, A. S. Zoolfakar, A. P. O'Mullane [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – Vol. 2. – № 38. – P. 15683-15703.

65. Тесленок, А. В. Методы напыления ультратонких металлических пленок / А. В. Тесленок. – 2015.
66. Маскаева, Л. Н. Технология тонких пленок и покрытий: учебное пособие / Л. Н. Маскаева, Е. А. Федорова, В. Ф. Марков. – Издательство Уральского университета, 2019.
67. Magnetron sputtering – Milestones of 30 years / G. Bräuer, B. Szyszka, M. Vergöhl, R. Bandorf // Selected Papers from the Proceedings of The Tenth International Symposium on Sputtering and Plasma Processes (ISSP 2009), 8th–10th July 2009, Kanazawa, Japan. – 2010. – Vol. 84. – № 12. – P. 1354-1359.
68. Bräuer, G. 4.03 - Magnetron Sputtering / G. Bräuer // Comprehensive Materials Processing / ред. S. Hashmi [et al.]. – Oxford : Elsevier, 2014. – P. 57-73.
69. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой / Под ред. Р. Бериша. – Мир. – 1984. – 336 с.
70. Applications of Ion Beam Irradiation in Multifunctional Oxide Thin Films: A Review / X. Xiang, Z. He, J. Rao [et al.] // ACS Applied Electronic Materials. – 2021. – Vol. 3. – № 3. – P. 1031-1042.
71. Алов, Н. Ионно-лучевое восстановление поверхности высшего оксида ниобия / Н. Алов, Д. Куцко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 3. – С. 66-70.
72. Behrisch, R. Sputtering by Particle Bombardment II: Sputtering of Alloys and Compounds, Electron and Neutron Sputtering, Surface Topography : Topics in Applied Physics / R. Behrisch. – Springer Berlin Heidelberg, 1983.
73. Распыление слоисто-неоднородных поверхностей легкими ионами / Абесаломов М. К., Афанасьев В. П., Манухин В. В., Федорович С. Д. // Тезисы докладов XIX Всесоюзного совещания по физике взаимодействия частиц с кристаллами XIX Всесоюзное совещание по физике взаимодействия частиц с кристаллами. – Москва : Изд-во Моск. Университета, 1989. – С. 188.
74. В. В. Манухин. Расчет полных коэффициентов распыления слоистых неоднородных структур при бомбардировке мишеней легкими ионами / В. В. Манухин. – 2016. – № 5. – С. 5-9.

75. Low-energy ion induced sputtering of pre-patterned fused silica surfaces / J. Völlner, B. Ziberi, F. Frost, B. Rauschenbach // MRS Proceedings. – 2009. – Vol. 1181. – P. 1181-DD13-15.
76. Hofmann, S. Characterization of Anodic Oxide Layers by Sputter Profiling with AES and XPS / S. Hofmann, J. M. Sanz // Progress in Materials Analysis / ред. M. Grasserbauer, M. K. Zacherl. – Vienna : Springer Vienna, 1983. – P. 135-143.
77. Fromm, E. Sorption of oxygen by transition metal and noble metal films at low temperatures / E. Fromm, H. Duppel, U. Bauder // Thin Solid Films. – 1976. – Vol. 33. – № 3. – P. 323-329.
78. Photoemission studies of clean and oxidized Nb and Nb₃Sn / J. N. Miller, I. Lindau, P. M. Stefan [et al.] // Journal of Applied Physics. – 1982. – Vol. 53. – № 4. – P. 3267-3271.
79. Sanz, J. M. Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy studies of the oxidation of polycrystalline tantalum and niobium at room temperature and low oxygen pressures / J. M. Sanz, S. Hofmann // Journal of the Less Common Metals. – 1983. – Vol. 92. – № 2. – P. 317-327.
80. Darlinski, A. On angle resolved x-ray photoelectron spectroscopy of oxides, serrations, and protusions at interfaces / A. Darlinski, J. Halbritter // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1987. – Vol. 5. – № 4. – P. 1235-1240.
81. Grundner, M. On the natural Nb₂O₅ growth on Nb at room temperature / M. Grundner, J. Halbritter // Surface Science. – 1984. – Vol. 136. – № 1. – P. 144-154.
82. Fehlner, F. P. Low-temperature oxidation / F. P. Fehlner, N. F. Mott // Oxidation of Metals. – 1970. – Vol. 2. – № 1. – P. 59-99.
83. Сиротина Анна Петровна. Сравнительная реакционная способность кристаллов топологических изоляторов со структурой тетрадимита по отношению к кислороду и воде : к.х.н. / Сиротина Анна Петровна. – Москва : Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН, 2022. – 205 с.
84. N Cabrera. Theory of the oxidation of metals / N Cabrera, N F Mott // Reports on Progress in Physics. – 1949. – Vol. 12. – № 1. – P. 163.
85. Ghez, R. On the Mott-Cabrera oxidation rate equation and the inverse-logarithmic law / R. Ghez // The Journal of Chemical Physics. – 1973. – Vol. 58. – № 5. – P. 1838-1843.

86. Fromhold, A. T. Kinetics of Oxide Film Growth on Metal Crystals: Electron Tunneling and Ionic Diffusion / A. T. Fromhold, E. L. Cook // *Physical Review*. – 1967. – Vol. 158. – Kinetics of Oxide Film Growth on Metal Crystals. – № 3. – P. 600-612.
87. Celaschi, S. Tunneling properties of single crystal Nb/Nb₂O₅/Pb Josephson junctions / S. Celaschi, T. H. Geballe, W. P. Lowe // *Applied Physics Letters*. – 1983. – Vol. 43. – № 8. – P. 794-796.
88. Halbritter, J. Transport in superconducting niobium films for radio frequency applications / J. Halbritter // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 97. – № 8. – P. 083904.
89. J. Halbritter. Angle resolved XPS studies of oxides at Nb-, NbN-, NbC- and Nb₃Sn-surfaces / J. Halbritter, A. Darlinski // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1987. – Vol. 23. – № 2. – P. 1381-1384.
90. Degradation of Superconducting Nb/NbN Films by Atmospheric Oxidation / M. D. Henry, S. Wolfley, T. Young [et al.] // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. – 2017. – Vol. 27. – № 4. – P. 1-5.
91. Sokhey, K. J. S. Oxidation studies of niobium thin films at room temperature by X-ray reflectivity / K. J. S. Sokhey, S. K. Rai, G. S. Lodha // *Applied Surface Science*. – 2010. – Vol. 257. – № 1. – P. 222-226.
92. K R Lawless. The oxidation of metals / K R Lawless // *Reports on Progress in Physics*. – 1974. – Vol. 37. – № 2. – P. 231.
93. Boggio, J. E. Theory of Formation of Very Thin Oxide Films on Metals / J. E. Boggio, R. C. Plumb // *The Journal of Chemical Physics*. – 1966. – Vol. 44. – № 3. – P. 1081-1086.
94. Ultrathin metal oxidation for vacuum monitoring device applications / S. Mäder, T. Haas, U. Kunze, T. Doll // *Physica status solidi (a)*. – 2011. – Vol. 208. – № 6. – P. 1223-1228.
95. Yang, Y. Probing memristive switching in nanoionic devices / Y. Yang, R. Huang // *Nature Electronics*. – 2018. – Vol. 1. – № 5. – P. 274-287.
96. Metal-oxide interface reactions and their effect on integrated resistive/threshold switching in NbO_x / S. K. Nath, S. K. Nandi, S. Li, R. G. Elliman // *Nanotechnology*. – 2020. – Vol. 31. – № 23. – P. 235701.

97. Threshold current reduction for the metal–insulator transition in NbO₂–x-selector devices: the effect of ReRAM integration / S. K. Nandi, X. Liu, D. K. Venkatachalam, R. G. Elliman // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2015. – Vol. 48. – № 19. – P. 195105.
98. Preparation, characterization, and electrical properties of epitaxial NbO₂ thin film lateral devices / T. Joshi, T. R. Senty, P. Borisov [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2015. – Vol. 48. – № 33. – P. 335308.
99. High-Yield and Uniform NbO_x-Based Threshold Switching Devices for Neuron Applications / P. Chen, X. Zhang, Z. Wu [et al.] // *IEEE Transactions on Electron Devices*. – 2022. – Vol. 69. – № 5. – P. 2391-2397.
100. Jeon, D. S. Low power Ti-doped NbO₂-based selector device with high selectivity and low OFF current / D. S. Jeon, T. D. Dongale, T. G. Kim // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 884. – P. 161041.
101. Critical review of the current status of thickness measurements for ultrathin SiO₂ on Si Part V: Results of a CCQM pilot study / M. P. Seah, S. J. Spencer, F. Bensebaa [и др.] // *Surface and Interface Analysis*. – 2004. – Vol. 36. – № 9. – P. 1269-1303.
102. Fadley, C. S. X-ray photoelectron spectroscopy and diffraction in the hard X-ray regime: Fundamental considerations and future possibilities / C. S. Fadley // *Proceedings of the Workshop on Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy*. – 2005. – Vol. 547. – № 1. – P. 24-41.
103. Тиньков, В. Длина свободного пробега медленных электронов в твердом теле в зависимости от их энергии / В. Тиньков // *Успехи физики металлов*. – 2006. – Т. 7. – С. 117-134.
104. Woodruff, D. P. *Sovremennyye metody issledovaniya poverchnosti* / D. P. Woodruff, T. A. Delchar, D. P. Woodruff. – Moskva : Izd. Mir, 1989. – 568 с.
105. Crist, B. V. *Handbooks of monochromatic XPS spectra. Vol. 2* / B. V. Crist. – XPS International Mountain View, CA, 1999.
106. Crist, B. V. *Handbooks of Monochromatic XPS Spectra: The Elements and Native Oxides* / B. V. Crist. – Wiley New York, 2000. – 519 с.
107. Wagner, C. D. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy : a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy* / C. D. Wagner. – Perkin-Elmer Co., Physical Electronics Division, 1979.

108. Фелдман, Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок: Пер. с англ / Л. Фелдман, Д. Майер. – Мир, 1989. – 342 с.
109. Бриггс, Д. Анализ поверхности методами оже - и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Д. Бриггс, М. П. Сих. – Москва : Мир, 1987. – 600 с.
110. Юдин, А. Л. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Учебно-методическое пособие / А. Л. Юдин. – Кемеровский государственный университет. – 2004.
111. М. В. Кузнецов. Современные методы исследования поверхности твердых тел: фотоэлектронная спектроскопия и дифракция, СТМ-микроскопия / М. В. Кузнецов. – Институт химии твердого тела УрО РАН, 2010.
112. Justin Gorham. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database - SRD 20 / Justin Gorham. – National Institute of Standards and Technology, 2012. – URL: <https://srdata.nist.gov/xps/> (date accessed: 16.06.2024). – Text : electronic.
113. Air-Oxidation of Nb Nano-Films / A. V. Lubenchenko, A. A. Batrakov, D. A. Ivanov [et al.] // Semiconductors. – 2018. – Vol. 52. – № 5. – P. 678-682.
114. Shirley, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold / D. A. Shirley // Phys. Rev. B. – 1972. – Vol. 5. – № 12. – P. 4709-4714.
115. Tougaard, S. Practical algorithm for background subtraction / S. Tougaard // Surface Science. – 1989. – Vol. 216. – № 3. – P. 343-360.
116. Tougaard, S. Low energy inelastic electron scattering properties of noble and transition metals / S. Tougaard // Solid State Communications. – 1987. – Vol. 61. – № 9. – P. 547-549.
117. Improved peak-fit procedure for XPS measurements of inhomogeneous samples—Development of the advanced Tougaard background method / R. Hesse, M. Weiß, R. Szargan [и др.] // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2015. – Vol. 205. – P. 29-51.
118. Electrodynamics of continuous media : Course of theoretical physics / L. D. Landau and E. M. Lifshitz / L. D. Landau, E. M. Lifšic, L. P. Pitaevskij, L. D. Landau. – 2. ed., rev.enlarged, repr. – Amsterdam Heidelberg : Elsevier Butterworth-Heinemann, 2009. – Вып. 8. – 460 с.

119. Chen, Y. F. Surface effects on angular distributions in X-ray-photoelectron spectroscopy / Y. F. Chen // *Surface Science*. – 2002. – Vol. 519. – № 1. – P. 115-124.
120. Chen, Y. F. Electron differential inverse mean free path for surface electron spectroscopy / Y. F. Chen, C. M. Kwei // *Surface Science*. – 1996. – Vol. 364. – № 2. – P. 131-140.
121. Vos, M. How the choice of model dielectric function affects the calculated observables / M. Vos, P. L. Grande // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2017. – Vol. 407. – P. 97-109.
122. XPS study of multilayer multicomponent films / A. V. Lubenchenko, A. A. Batrakov, A. B. Pavolotsky [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2018. – Vol. 427. – P. 711-721.
123. Influence of the direction of motion on the inelastic interaction between electrons and solid surfaces / Y. C. Li, Y. H. Tu, C. M. Kwei, C. J. Tung // *Surface Science*. – 2005. – Vol. 589. – № 1. – P. 67-76.
124. Tougaard, S. Universality Classes of Inelastic Electron Scattering Cross-sections / S. Tougaard // *Surface and Interface Analysis*. – 1997. – Vol. 25. – № 3. – P. 137-154.
125. Doniach, S. Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals / S. Doniach, M. Sunjic // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1970. – Vol. 3. – № 2. – P. 285-291.
126. Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data / J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben. – Physical Electronics, 1979.
127. Neese, F. The ORCA program system / F. Neese // *WIREs Computational Molecular Science*. – 2012. – Vol. 2. – № 1. – P. 73-78.
128. Becke, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories / A. D. Becke // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – Vol. 98. – № 2. – P. 1372-1377.
129. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // *Physical Review B*. – 1988. – Vol. 37. – № 2. – P. 785-789.

130. On the Electronic and Structural Properties of Tri-Niobium Oxide Clusters Nb_3O_n^- ($n = 3-8$): Photoelectron Spectroscopy and Density Functional Calculations / W.-J. Chen, H.-J. Zhai, Y.-F. Zhang [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2010. – Vol. 114. – № 19. – P. 5958-5966.
131. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation / A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier [et al.] // *APL Materials*. – 2013. – Vol. 1. – № 1. – P. 011002.
132. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform / M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie [et al.] // *Journal of Cheminformatics*. – 2012. – Vol. 4. – № 1. – P. 17.
133. First-principles study of localized and delocalized electronic states in crystallographic shear phases of niobium oxide / C. P. Koçer, K. J. Griffith, C. P. Grey, A. J. Morris // *Physical Review B*. – 2019. – Vol. 99. – № 7. – P. 075151.
134. Guittet M. J., Crocombette J. P., Gautier-Soyer M. Bonding and XPS chemical shifts in ZrSiO_4 versus SiO_2 and ZrO_2 : Charge transfer and electrostatic effects // *Physical Review B*. – 2001. – Vol. 63. – № 12. – P. 125117.
135. Assigning Oxidation States to Organic Compounds via Predictions from X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Discussion of Approaches and Recommended Improvements / V. Gupta, H. Ganegoda, M. H. Engelhard [et al.] // *Journal of Chemical Education*. – 2014. – Vol. 91. – № 2. – P. 232-238.
136. The role of molecular polarity in cluster local structure studied by photoelectron spectroscopy / A. Rosso, T. Rander, H. Bergersen [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2007. – Vol. 435. – № 1. – P. 79-83.
137. Density functional theory calculations of XPS binding energy shift for nitrogen-containing graphene-like structures / K. Artyushkova, B. Kiefer, B. Halevi [et al.] // *Chemical Communications*. – 2013. – Vol. 49. – № 25. – P. 2539-2541.
138. Pueyo Bellafont, N. Validation of Koopmans' theorem for density functional theory binding energies / N. Pueyo Bellafont, F. Illas, P. S. Bagus // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17. – № 6. – P. 4015-4019.
139. Koopmans' Theorem for Large Molecular Systems within Density Functional Theory / J. Luo, Z. Q. Xue, W. M. Liu [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2006. – Vol. 110. – № 43. – P. 12005-12009.

140. Ambient Temperature Growth of Mono-and Polycrystalline NbN Nanofilms and Their Surface and Composition Analysis / S. Krause, V. Afanas Ev, V. Desmaris [et al.] // *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. – 2016. – Vol. 26. – № 3. – P. 1-5.
141. Strohmeier, B. R. An ESCA method for determining the oxide thickness on aluminum alloys / B. R. Strohmeier // *Surface and Interface Analysis*. – 1990. – Vol. 15. – № 1. – P. 51-56.
142. Olsson, C.-O. A. Atmospheric oxidation of a Nb–Zr alloy studied with XPS / C.-O. A. Olsson, D. Landolt // *Corrosion Science*. – 2004. – Vol. 46. – № 1. – P. 213-224.
143. Seah, M. P. Ultrathin SiO₂ on Si II. Issues in quantification of the oxide thickness / M. P. Seah, S. J. Spencer // *Surface and Interface Analysis*. – 2002. – Vol. 33. – № 8. – P. 640-652.
144. Kim, K. J. Ultra-thin SiO₂ on Si VIII. Accuracy of method, linearity and attenuation lengths for XPS / K. J. Kim, M. P. Seah // *Surface and Interface Analysis*. – 2007. – Vol. 39. – № 6. – P. 512-518.
145. Effect of the surface contamination layer on the thickness measurement of ultra-thin HfO₂ films / T. G. Kim, H. Yu, S. M. Lee [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2021. – Vol. 545. – P. 148982.
146. A mutual calibration method to certify the thickness of nanometre oxide films / K. J. Kim, Y.-S. Kim, J. S. Jang [et al.] // *Metrologia*. – 2008. – Vol. 45. – № 5. – P. 507.
147. Determination of the Absolute Thickness of Ultrathin Al₂O₃ Overlayers on Si (100) Substrate / K. J. Kim, J. S. Jang, J.-H. Lee [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 2009. – Vol. 81. – № 20. – P. 8519-8522.
148. Difference in charge transport properties of Ni-Nb thin films with native and artificial oxide / A. S. Trifonov, A. V. Lubenchenko, V. I. Polkin [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – Vol. 117. – № 12.
149. Carlson, T. A. Basic assumptions and recent developments in quantitative XPS / T. A. Carlson // *Surface and Interface Analysis*. – 1982. – Vol. 4. – № 4. – P. 125-134.

150. Tanuma, S. Calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPs) VII. Reliability of the TPP-2M IMFP predictive equation / S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn // *Surface and Interface Analysis*. – 2003. – Vol. 35. – № 3. – P. 268-275.

151. Jablonski, A. Practical expressions for the mean escape depth, the information depth, and the effective attenuation length in Auger-electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy / A. Jablonski, C. J. Powell // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2009. – Vol. 27. – № 2. – P. 253-261.

152. Yeh, J. J. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$ / J. J. Yeh, I. Lindau // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. – 1985. – Vol. 32. – № 1. – P. 1-155.

153. Powell, C. J. Practical guide for inelastic mean free paths, effective attenuation lengths, mean escape depths, and information depths in x-ray photoelectron spectroscopy / C. J. Powell // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2020. – Vol. 38. – № 2. – P. 023209.

154. Electron IMFPs in bulk $\text{Cd}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{Te}$ crystals determined by EPES / M. Krawczyk, A. Kosiński, A. Jablonski, A. Mycielski // Berlin, Germany: 4–9 September 2005. – 2006. – Vol. 600. – № 18. – P. 3744-3748.

155. Seah, M. P. An accurate and simple universal curve for the energy-dependent electron inelastic mean free path / M. P. Seah // *Surface and Interface Analysis*. – 2012. – Vol. 44. – № 4. – P. 497-503.

156. Кольчужкин, А. М. Введение в теорию прохождения частиц через вещество / А. М. Кольчужкин, В. В. Учайкин. – Москва : Атомиздат, 1978. – 256 с.

157. Ремизович, В.С. Флуктуации пробега заряженных частиц / Ремизович В.С., Рогозкин Д.Б., Рязанов М.И. – Москва: Энергоатомиздат, 1988. – 239 с.

158. Калашников, Н. П. Столкновения быстрых заряженных частиц в твердых телах / Н. П. Калашников, В. С. Ремизович, М. И. Рязанов. – 1980.

159. Riley, M. E. Theoretical electron-atom elastic scattering cross sections / M. E. Riley, C. J. Maccallum, F. Biggs // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. – 1975. – Vol. 15. – P. 443-476.

160. Аккерман, А. Ф. Моделирование траекторий заряженных частиц в веществе / А. Ф. Аккерман. – Москва : Энергоатомиздат, 1991. – 198 с.

161. Афанасьев, В. П. Количественная интерпретация энергетических спектров рентгеновской фотоэмиссии / В. П. Афанасьев, О. Ю. Головина, П. С. Капля // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – Т. 2015. – № 4. – С. 19-23.

162. Расшифровка спектров РФЭС с последовательным учетом влияния процессов многократного упругого и неупругого рассеяния / В. П. Афанасьев, П. С. Капля, О. Ю. Головина, А. С. Грязев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – Т. 2015. – № 1. – С. 68-73.

163. X-ray photoelectron spectroscopy: Exact solution to the problem with internal sources / V. P. Afanas'ev, D. A. Ivanov, P. S. Kaplya, A. V. Lubenchenko // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2013. – Vol. 7. – № 4. – P. 756-761.

164. Werner, W. S. M. Simulation of electron spectra for surface analysis using the partial-intensity approach (PIA) / W. S. M. Werner // Surface and Interface Analysis. – 2005. – Vol. 37. – № 11. – P. 846-860.

165. Tilinin, I. S. Escape probability of Auger electrons from noncrystalline solids: Exact solution in the transport approximation / I. S. Tilinin // Physical Review B. – 1992. – Vol. 46. – Escape probability of Auger electrons from noncrystalline solids. – № 21. – P. 13739-13746.

166. Powell, C. J. Progress in quantitative surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy: Current status and perspectives / C. J. Powell, A. Jablonski // Trends in X-ray Photoelectron Spectroscopy of solids (theory, techniques and applications). – 2010. – Vol. 178-179. – P. 331-346.

167. Tilinin, I. S. Path-length distribution of photoelectrons emitted from homogeneous noncrystalline solids: Consequences for inelastic-background analysis / I. S. Tilinin, A. Jablonski, S. Tougaard // Physical Review B. – 1995. – Vol. 52. – № 8. – P. 5935-5946.

168. Baschenko, O. A. Relative intensities in X-ray photoelectron spectra. Part IX. Estimates for photoelectron mean free paths taking into account elastic collisions in a solid / O. A. Baschenko, V. I. Nefedov // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1982. – Vol. 27. – № 2. – P. 109-118.

169. Nefedov, V. I. Photoelectron elastic scattering effects in XPS / V. I. Nefedov // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 1999. – Vol. 100. – № 1. – P. 1-15.
170. Effective attenuation lengths for photoelectrons in thin films of silicon oxynitride and hafnium oxynitride on silicon / C. J. Powell, W. S. M. Werner, W. Smekal, G. Tasneem // *Surface and Interface Analysis*. – 2013. – Vol. 45. – № 2. – P. 628-638.
171. Cumpson, P. J. Elastic Scattering Corrections in AES and XPS. II. Estimating Attenuation Lengths and Conditions Required for their Valid Use in Overlayer/Substrate Experiments / P. J. Cumpson, M. P. Seah // *Surface and Interface Analysis*. – 1997. – Vol. 25. – № 6. – P. 430-446.
172. Surface analysis and angular distributions in x-ray photoelectron spectroscopy / C. S. Fadley, R. J. Baird, W. Siekhaus [et al.] // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 1974. – Vol. 4. – № 2. – P. 93-137.
173. Tougaard, S. Energy loss in XPS: Fundamental processes and applications for quantification, non-destructive depth profiling and 3D imaging / S. Tougaard // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2010. – Vol. 178-179. – P. 128-153.
174. Borodyansky, S. Effects of elastic scattering on energy spectra of emitted and backscattered electrons / S. Borodyansky // *Surface and Interface Analysis*. – 1993. – Vol. 20. – № 10. – P. 811-814.
175. Tougaard, S. Background intensities in XPS spectra from homogeneous metals / S. Tougaard, A. Ignatiev // *Surface Science*. – 1983. – Vol. 124. – № 2. – P. 451-460.
176. Practical methods for background subtraction in photoemission spectra: Practical methods for background subtraction in photoemission spectra / A. Herrera-Gomez, M. Bravo-Sanchez, O. Ceballos-Sanchez, M. O. Vazquez-Lepe // *Surface and Interface Analysis*. – 2014. – Vol. 46. – Practical methods for background subtraction in photoemission spectra. – № 10-11. – P. 897-905.
177. Modern methods of transfer theory used for solution of signal identification problems of XPS / V. P. Afanas'ev, P. S. Kaplya, A. V. Lubenchenko, O. I. Lubenchenko // *Vacuum*. – 2014. – Vol. 105. – P. 96-101.
178. Afanas'ev, V. P. Analytical and numerical methods for computing electron partial intensities in the case of multilayer systems / V. P. Afanas'ev, D. S. Efremenko,

P. S. Kaplya // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2016. – Vol. 210. – P. 16-29.

179. Werner, W. S. M. Analytical expression describing the attenuation of Auger electrons and photoelectrons in solids / W. S. M. Werner, W. H. Gries, H. Störi // *Surface and Interface Analysis*. – 1991. – Vol. 17. – № 10. – P. 693-704.

180. Seah, M. P. Ultrathin SiO₂ on Si IV. Intensity measurement in XPS and deduced thickness linearity / M. P. Seah, S. J. Spencer // *Surface and Interface Analysis*. – 2003. – Vol. 35. – № 6. – P. 515-524.

181. Jablonski, A. Evaluation of procedures for overlayer thickness determination from XPS intensities / A. Jablonski // *Surface Science*. – 2019. – Vol. 688. – P. 14-24.

182. Jablonski, A. Effective Attenuation Lengths for Different Quantitative Applications of X-ray Photoelectron Spectroscopy / A. Jablonski, C. J. Powell // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 2020. – Vol. 49. – № 3. – P. 033102.

183. Analysis of XPS and REELS spectra of beryllium / V. P. Afanas'ev, A. S. Gryazev, P. S. Kaplya [et al.] // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – Vol. 1370. – № 1. – P. 012063.

184. You, D. S. Monte Carlo simulation of Auger electron emission from thin film on substrate / D. S. You, H. M. Li, Z. J. Ding // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2018. – Vol. 222. – P. 156-161.

185. XPS Study of Niobium and Niobium-Nitride Nanofilms / A. V. Lubenchenko, A. A. Batrakov, I. V. Shurkaeva [et al.] // *Journal of Surface Investigation*. – 2018. – Vol. 12. – № 4. – P. 692-700.

186. Спектры характеристических потерь энергии ниобия, дифференциальные сечения неупругих потерь энергии и рентгеновские фотоэлектронные спектры с угловым разрешением / В. П. Афанасьев, А. С. Грязев, П. С. Капля [и др.] // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2016. – Т. 2016. – № 1. – С. 73-79.

187. Kaplya, P. S. Determination of the Thickness of Nanofilms Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy / P. S. Kaplya, D. S. Efremenko, V. P. Afanas'ev // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2018. – Vol. 12. – № 6. – P. 1182-1189.

188. Jablonski, A. Elastic photoelectron scattering effects in the XPS analysis of stratified samples / A. Jablonski // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2012. – Vol. 45. – № 31. – P. 315302.
189. Zemek, J. Electron Spectroscopy of Corrugated Solid Surfaces / J. Zemek // *Analytical Sciences*. – 2010. – Vol. 26. – № 2. – P. 177-186.
190. Effect of nanocoating morphology on the signal of X-ray Photoelectron Spectroscopy / V. P. Afanas'ev, L. G. Lobanova, D. N. Selyakov, M. A. Semenov-Shefov // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – Vol. 2144. – № 1. – P. 012007.
191. Surface roughness, waviness, and shape induced effects in angle-resolved XPS / D. Bianchi, L. Katona, J. Brenner [et al.] // *Surface and Interface Analysis*. – 2012. – Vol. 44. – № 8. – P. 1096-1099.
192. Mohai, M. Calculation of layer thickness on rough surfaces by polyhedral model / M. Mohai // *Surface and Interface Analysis*. – 2008. – Vol. 40. – № 3-4. – P. 710-713.
193. Olejnik, K. Angular-resolved photoelectron spectroscopy of corrugated surfaces / K. Olejnik, J. Zemek, W. S. M. Werner // *Surface Science*. – 2005. – Vol. 595. – № 1. – P. 212-222.
194. Kuipers, H. P. C. E. Quantitative photoelectron spectroscopy as applied to non-ideal surfaces / H. P. C. E. Kuipers // *Solid State Ionics*. – 1985. – Vol. 16. – P. 15-21.
195. Evaluation of thin film surface topology shapes / K. Vutova, G. Mladenov, T. Tanaka, K. Kawabata // *Mathematics and Computers in Simulation*. – 1999. – Vol. 49. – № 4. – P. 275-283.
196. Zemek, J. Photoelectron spectroscopy from randomly corrugated surfaces / J. Zemek, K. Olejnik, P. Klapetek // *Surface Science*. – 2008. – Vol. 602. – № 7. – P. 1440-1446.
197. Gunter, P. L. J. Thickness determination of uniform overlayers on rough substrates by angle-dependent XPS / P. L. J. Gunter, J. W. Niemantsverdriet // *Applied Surface Science*. – 1995. – Vol. 89. – № 1. – P. 69-76.
198. Gunter, P. L. J. Surface roughness effects in quantitative XPS: magic angle for determining overlayer thickness / P. L. J. Gunter, O. L. J. Gijzeman, J. W. Niemantsverdriet // *Applied Surface Science*. – 1997. – Vol. 115. – № 4. – P. 342-346.

199. Incorporation of Surface Topography in the XPS Analysis of Curved or Rough Samples Covered by Thin Multilayers / R. C. Chatelier, H. A. W. St John, T. R. Gengenbach [et al.] // *Surface and Interface Analysis*. – 1997. – Vol. 25. – № 10. – P. 741-746.
200. Базулин, И. А. Моделирование фотоэлектронных спектров от неоднородных мишеней со стохастической поверхностью методом локальной оценки Монте-Карло : Магистерская диссертация / И. А. Базулин. – Москва : НИУ МЭИ, 2023. – 96 с.
201. Consideration of two-dimensional surface roughnesses in quantitative XPS analysis / G. Varsányi, K. Réé, G. Mink, M. Mohai. – 1987. – Vol. 31. – № 1-2. – P. 3-17.
202. Gunter, P. L. J. Thickness determination of uniform overlayers on rough substrates: A comparison of calculations for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ to x-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy experiments on technical aluminum foils / P. L. J. Gunter, J. W. Niemantsverdriet // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 1995. – Vol. 13. – № 3. – P. 1290-1292.
203. Overlayer thickness determination by angular dependent X-ray photoelectron spectroscopy (ADXPS) of rough surfaces with a spherical topography / P. Kappen, K. Reihls, C. Seidel [et al.] // *Surface Science*. – 2000. – Vol. 465. – № 1. – P. 40-50.
204. Oswald, S. Modeling of complex surface structures for ARXPS / S. Oswald, F. Oswald // *Surface and Interface Analysis*. – 2008. – Vol. 40. – № 3-4. – P. 700-705.
205. Werner, W. S. M. Magic angle for surface roughness for intensity ratios in AES/XPS / W. S. M. Werner // *Surface and Interface Analysis*. – 1995. – Vol. 23. – № 10. – P. 696-704.
206. ESCA signal intensity dependence on surface area (roughness) / O. K. T. Wu, G. G. Peterson, W. J. LaRocca, E. M. Butler // *Applications of Surface Science*. – 1982. – Vol. 11-12. – P. 118-130.
207. Shard, A. G. XPS topofactors: determining overlayer thickness on particles and fibres / A. G. Shard, J. Wang, S. J. Spencer // *Surface and Interface Analysis*. – 2009. – Vol. 41. – № 7. – P. 541-548.
208. Surface roughness and island formation effects in ARXPS quantification / A. I. Martín-Concepción, F. Yubero, J. P. Espinós, S. Tougaard // *Surface and Interface Analysis*. – 2004. – Vol. 36. – № 8. – P. 788-792.

209. Mallat, S. A Wavelet Tour of Signal Processing : Wavelet Tour of Signal Processing / S. Mallat. – Elsevier Science, 1999.
210. Van Fleet, P. Discrete Wavelet Transformations: An Elementary Approach with Applications / P. Van Fleet // Discrete Wavelet Transformations: An Elementary Approach with Applications. – 2011.
211. Numerical approximation of AR-XPS spectra for rough surfaces considering the effect of electron shadowing / D. Bianchi, L. Katona, J. Brenner [et al.] // Surface and Interface Analysis. – 2015. – Vol. 47. – № 1. – P. 15-21.
212. Лубенченко, А. В. Теория отражения излучения средами с анизотропным законом рассеяния на основе принципов инвариантности : д.т.н. / А. В. Лубенченко. – Москва : НИУ МЭИ, 2006. – 339 с.
213. Михайлов, Г. А. Некоторые вопросы теории методов Монте-Карло / Г. А. Михайлов. – Наука, Сиб. отд-ние, 1974.
214. НТ-МДТ. Нанофаб 25. Модуль UHV XPS. Руководство по эксплуатации. / НТ-МДТ. – 2010.
215. Biersack, J. P. A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets / J. P. Biersack, L. G. Haggmark // Nuclear Instruments and Methods. – 1980. – Vol. 174. – № 1. – P. 257-269.