

# Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия многослойных структур: физика и химия формирования межслоевых областей

**Е.О. Филатова**

Санкт-Петербургский государственный университет, Ульяновская ул., 3, Петергоф, Санкт-Петербург, 198504, Россия

elenaofilatova@mail.ru

Представлены физические принципы РФЭС, обуславливающие возможность проведения фазового химического анализа с высоким разрешением по глубине в многослойных структурах. На примере изучения влияния метода синтеза электрода TiN (ALD и PVD) и состава композитного TiN (2 нм)/TiAl (4 нм)/TiN (2 нм) электрода, синтезированного методом ALD, на эффективную работу выхода электрода рассмотрено перераспределение кислорода на межфазной границе металл/диэлектрик/металл. Рассмотрен подход к анализу формирования межфазных областей и управлению их протяженностью и структурой на примере короткопериодных многослойных структур.

## Введение

Основной тенденцией современного развития высоких технологий является переход к нанометровому масштабу синтезируемых структур и слоев. Развитие нанотехнологий требует развития новых адекватных методов изучения и диагностики химического состава и атомного строения таких материалов, и особенно многослойных наносистем, в которых возрастает роль межфазных границ. Уменьшение топологических размеров многослойных структур ведет к существенному увеличению роли процессов, происходящих на межфазной границе, в частности, интердиффузии и химической реакции, приводящих, как правило, к формированию тонких интереслов.

Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) высоких энергий, позволяющий проводить неразрушающий послойный фазовый химический анализ твердых тел, имеет свои достоинства в случае изучения многослойных структур, позволяя не только идентифицировать скрытые межфазные границы, но и определять толщины всех слоев, входящих в структуру. В основе РФЭС, как метода послойного анализа лежит зависимость величины длины свободного пробега  $\lambda$  рассеянных фотоэлектронов, и, следовательно, глубины зондирования структуры, от энергии возбуждающих фотонов. Глубина зондирования может варьироваться как путем изменения угла эмиссии фотоэлектронов, так и путем изменения энергии возбуждающих фотонов. Ха-

рактеристическое рентгеновское излучение ионизирует внутренние уровни атомов на достаточно большой глубине. Однако на поверхность выходят только электроны, инжектированные в тонком приповерхностном слое, определяемом длиной свободного пробега  $\lambda$  фотоэлектрона в изучаемом материале. Конечно, фотоэлектроны вылетают без потерь и с глубин более одного  $\lambda$ . Существует зависимость интенсивности сигнала от длины свободного пробега: примерно 65% интенсивности сигнала формируется за счет фотоэлектронов, вылетевших из приповерхностного слоя толщиной менее  $\lambda$ , 85% - толщиной менее  $2\lambda$  и 95% - менее  $3\lambda$ .

РФЭС является эффективным методом изучения типа химической связи. Химический сдвиг электронных состояний конкретного атома в разных соединениях может определяться различием формального состояния окисления, ближайшего окружения и т.д. В большинстве случаев изменение знака  $E_{св}$  при переходе от одного химического соединения к другому определяется изменением знака заряда на атоме (ионе) относительно нейтрального атома, реже - изменением потенциала Маделунга, определяющего влияние ближайшего окружения в кристалле на  $E_{св}$  электрона, кроме электронов и ядра собственного атома; энергией релаксации системы обычно пренебрегают, рассматривая только начальные состояния энергий систем, что приводит к серьезным ошибкам, особенно при рассмотрении систем металл/металл.

Стоит отметить, что для получения количественной информации измеренные фотоэлектронные спектры необходимо раскладывать на компоненты; обычно используют программный пакет CasaXPS [1]. Все спектры нормируются на поток падающих фотонов, освещенную область образца, и функцию пропускания анализатора энергии электронов. Параметры формы линий и положения пиков определяются из разложения дополнительно измеренных спектров референсных образцов, синтезированных в тех же условиях, что и основные образцы. Также необходимо учесть фона неупруго рассеянных фотоэлектронов, который обычно задается с использованием универсальной функции Тугарда [2].

## Результаты и обсуждение

Как было отмечено во Введении, процессы, происходящие на межфазной границе, могут существенно влиять на основные характеристики приборов, например, эффективную работу выхода электрода, на разрешение и пиковый коэффициент отражения многослойных рентгеновских зеркал.

Перераспределение кислорода на межфазной границе металл/диэлектрик/металл и его влияние на электрические характеристики систем может быть проанализировано на изучении влияния метода синтеза электрода TiN (ALD и PVD) и состава композитного TiN (2 нм)/TiAl (4 нм)/TiN (2 нм) электрода, синтезированного методом ALD, на эффективную работу выхода электрода [3,4]. Было установлено большее окисление PVD-TiN по сравнению с ALD-TiN. В частности, показано усиленное образование  $TiN_xO_y$  и  $HfO_x+SiO_x$  в нижележащих оксидах, что объясняет увеличение эффективной работы выхода на 0.3 эВ по сравнению с ALD-TiN. Показано, что использование TiAl getter приводит к диффузии азота из TiN и, как следствие, к образованию  $TiN_x$  ( $x < 1$ ), AlN и чистых титана и алюминия. Показано существенное (на 1 эВ) понижение эффективной работы выхода по сравнению с исходным ALD-TiN. Установлено, что эффективная работа выхода понижается за счет перераспределения азота и кислорода в объеме TiN/TiAl/TiN электрода.

Исследование короткопериодных многослойных структур (Cr/Be и W/Be с периодом порядка 1,6 нм) методом РФЭС выявило полное перемешивание слоев между собой в процессе синтеза, что в значительной степени снижает коэффициент отражения зеркала [5, 6]. При толщинах такого порядка (период

порядка 1,6 нм) формируемые слои могут не обладать сплошностью, а подбор соответствующих барьерных слоев представляет собой сложную задачу. В этой связи, необходимо предварительное проведение теоретического рассмотрения перемешивания атомов соседних слоев в короткопериодных многослойных структурах с позиций обменного процесса между атомами пленки и подложки в процессе роста пленки. При выборе подходящих барьерных слоев необходим предварительный теоретический анализ возможных продуктов реакции основных слоев с возможными барьерными слоями, а также их влияние на отражательную способность многослойных зеркал. В частности, установлено, что многослойная структура, состоящая из соединений высокой плотности (CrC, CrB<sub>x</sub>) и бериллида CrBe<sub>12</sub>, демонстрирует более высокий коэффициент отражения, чем аналогичная структура с CrBe<sub>2</sub>. Этот факт свидетельствует о высоком оптическом контрасте Cr-C, CrB<sub>x</sub> и CrBe<sub>12</sub>, и, как следствие, увеличении коэффициента отражения зеркал из-за увеличения вклада бериллида CrBe<sub>12</sub>. Комплексный анализ системы Cr/Be выявил более высокие пиковые коэффициенты отражения в структурах [Cr/Be/B<sub>4</sub>C]<sub>300</sub> и [C/Cr/Be]<sub>180</sub>, в которых содержание карбида бериллия является самым высоким среди других конфигураций зеркал с таким же барьерным слоем.

## Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 19-72-20125.

## Литература

1. Walton J., Wincott P., Fairley N. //Peak fitting with CasaXPS: A Casa PocketBook, (2010).
2. Tougaard S. //Surface Interface Analysis, V. 25, 137 (1997).
3. Filatova E.O., Konashuk A.S., Sakhonenkov S.S. *et al.* // Physical Chemistry C, V. 124, 15547 (2020).
4. Konashuk A.S., Filatova E.O., Sakhonenkov S.S. *et al.* //Physical Chemistry C, V. 124, 16171 (2020).
5. Sakhonenkov S.S., Filatova E.O., Kasatnikov S.A. *et al.* //Applied Surface Science, V. 570, 151114 (2021).
6. Sakhonenkov S.S., Filatova E.O. //Applied Surface Science, V. 571, 151265 (2022).