

УДК 538.971

© 1995 г. ПАНОВ А. Д.

## АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЕНОК С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА РЕНТГЕНО-ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ПЛОСКИХ И ХАОТИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

В работе развита новая неразрушающая методика анализа поверхностных слоев с помощью метода рентгено-электронной спектроскопии. Эта методика основана на комбинированном использовании двух известных ранее методов, один из которых основан на сравнении интенсивностей электронных линий субстрата и слоя, а другой — на сравнении интенсивностей линий субстрата между собой. Показано, что с помощью новой методики помимо толщины поверхностной пленки может быть определена ее атомарная плотность. Метод использован для определения толщины и состава слоя сорбированных углеводов на поверхности меди.

В практике рентгено-электронной спектроскопии (РЭС) часто возникает потребность в определении толщины и состава поверхностной пленки, покрывающей толстый монолитный образец. Наиболее типичная задача такого сорта — корректный учет слоя углеводородных загрязнений при проведении количественного анализа методом РЭС. Поверхностные пленки можно разделить на тонкие, толщиной менее одного моноатомного слоя, и толстые — толщиной в моноатомный слой и более. Для тонких пленок более адекватно понятие поверхностной концентрации или степени покрытия поверхности, а не толщины. Методы анализа тонких пленок рассмотрены в ряде обзоров [1, 2]. В настоящей работе рассмотрены пленки толщиной не менее одного моноатомного слоя, для которых понятие толщины достаточно адекватно. Ниже любую поверхностную пленку для краткости называем сорбатом, независимо от ее происхождения (оксидный слой, слой загрязнений и т. д.).

Для метода РЭС наиболее подходящим был бы такой метод анализа сорбатов, в котором не требуется проведение каких-нибудь специальных измерений, кроме простого измерения РЭС-спектра рабочего образца, для которого и требуется определить характеристики сорбированного слоя (толщину и состав). Рассмотрим кратко с этой точки зрения используемые в настоящее время методики.

Существующие методики анализа сорбатов с использованием метода РЭС можно разделить на два больших класса: к первому классу относятся разрушающие методы анализа, ко второму — неразрушающие. Наиболее употребительным из разрушающих методов является метод ионного распыления [3]. Применение этого и подобных методов помимо электронного спектрометра требует дополнительного оборудования (пушка для ионного травления) и некоторой дополнительной информации (калибровка скорости распыления и т. д.). Тем самым этот класс методов не удовлетворяет сформулированному требованию.

В неразрушающих методиках тем или иным способом используется зависимость интенсивности фотоэлектронных пиков от глубины выхода фотоэлектронов. Один из распространенных методов этого класса — метод, основанный на измерении углового распределения интенсивностей рентгено-электронных линий [4]. Очевидно этот метод требует достаточно большого объема измерений и возможности

измерять угловые распределения фотоэлектронов, что доступно не для всех серийных спектрометров.

Неразрушающие методики, не связанные с измерением угловых распределений, можно разделить, в свою очередь, на методики, использующие измерения с некоторыми эталонными образцами и без них. Общая трудность эталонных методик состоит в том, что подходящие эталонные образцы не всегда легко приготовить. Из методов, использующих эталонные измерения, отметим метод, связанный со сравнением абсолютной интенсивности рентгено-электронных линий субстрата для чистого образца и образца, покрытого слоем сорбата [5]. Трудность этого метода состоит в том, что получение образца с поверхностью, действительно свободной от загрязнений, требует, во-первых, дополнительного оборудования (пушка для ионного травления, устройство для механической чистки или скола образца в вакууме), во-вторых, предъявляет очень высокие требования к рабочему вакууму спектрометра. Другой эталонный метод основан на сравнении интенсивностей рентгено-электронных линий некоторого элемента, принадлежащего сорбату, от эталонного «бесконечно толстого» слоя сорбата и соответствующей пленки конечной толщины на рабочем образце. Известны два варианта этого метода. В первом, сравнивают абсолютные интенсивности линий сорбата для пленки и толстого эталонного образца [5]. Во втором, внимание уделяется отношению интенсивностей различных далеко отстоящих по энергии линий (например,  $C1s$  и оже-линии  $SKVV$  в работах [6, 7]). Существует ряд трудностей в использовании обоих вариантов метода. Во-первых, не всегда возможно изготовить толстый эталонный образец, идентичный по составу тонкой пленке сорбата, тем более что точный состав сорбата часто неизвестен и сам должен быть установлен в процессе анализа. Во-вторых, вариант метода [6, 7] быстро становится неустойчивым по мере увеличения толщины пленки, его применение ограничено пленками толщиной меньше примерно одной длины свободного пробега фотоэлектронов в слое сорбата.

Известны два метода, не использующие измерения с эталонными образцами. Первый основан на сравнении интенсивностей линий субстрата и сорбата (СЛСС) [8], второй — на сравнении интенсивностей различных далеко отстоящих по энергии линий субстрата (СРЛС) [9, гл. 7]. Оба метода близки к сформулированному в начале работы требованию к методам анализа пленок сорбатов, но каждый из них имеет собственные существенные ограничения. Трудность метода СЛСС состоит в том, что для определения толщины пленки этим способом необходимо знать атомарную плотность вещества сорбата, которая вообще говоря неизвестна. В методе СРЛС не требуется знание плотности сорбата, но этот метод довольно неустойчив по отношению к интенсивностям линий субстрата. Так как в методе СРЛС используют отношения интенсивностей линий субстрата, достаточно далеко отстоящих друг от друга по энергии, то требуется весьма точное знание зависимости трансмиссии спектрометра от энергии электронов для того, чтобы не внести слишком большую ошибку в отношении интенсивностей этих линий. Однако функция трансмиссии известна не для всех спектрометров с требуемой точностью.

Таким образом, используемые методики исследования поверхностных пленок методом РЭС либо достаточно сложны в плане техники эксперимента, либо обладают существенными ограничениями. Ниже показано, что ситуацию можно заметно улучшить комбинированным использованием методов СРЛС и СЛСС для одного и того же образца. Эти методы удачно дополняют друг друга, устраняя неопределенности, присущие каждому из них в отдельности. Специально рассмотрен важный для практики случай анализа сорбированных пленок на шероховатых поверхностях.

**Определение толщины сорбированного слоя,  
функции трансмиссии спектрометра и атомарной  
плотности сорбата с помощью комбинированной  
методики**

Интенсивности линий РЭС-спектра. Пока считаем, что образец имеет идеально гладкую плоскую поверхность, покрытую однородным слоем сорбата толщины  $a$ . Под сорбатом для конкретности понимаем слой сорбированных углеродородных загрязнений. В качестве субстрата для простоты рассматриваем моноэлементный образец. Обобщение методики на поверхностные пленки другого состава и многокомпонентные субстраты не вызывает затруднений. Наблюдение фотоэлектронов ведется вблизи некоторого направления, составляющего угол  $\Theta$  с нормалью к поверхности образца. Входная апертура спектрометра представлена телесным углом  $\Omega$  вблизи этого направления. Площадь образца  $S$  считаем достаточно малой, так что угол  $\Omega$  один и тот же для всех рабочих точек образца. Цель проводимого наблюдения — измерение РЭС-спектра образца и определение с его помощью толщины сорбированного слоя.

Под интенсивностью линии РЭС-спектра понимаем полное количество зарегистрированных фотоэлектронов, относящихся к данной линии за некоторое фиксированное время наблюдений  $\Delta t$ . Статистические флуктуации интенсивностей не рассматриваем, так что речь идет не о самих интенсивностях, а об их ожидаемых значениях. Для нас представляют интерес интенсивности линий фотоэлектронов, относящихся к  $1s$ -электронам кислорода и углерода  $I_o$  и  $I_c$ , и интенсивности нескольких линий субстрата  $I_s^i$ ,  $i = 1, \dots, N$ . Кинетические энергии электронов, относящихся к этим линиям, обозначим соответственно как  $E_o$ ,  $E_c$  и  $E_s^i$ . При вычислении интенсивностей исходим из обычных предположений, принимаемых в теории количественного анализа с использованием метода РЭС [4, 10, 11]. Считаем, что рассеяние и поглощение фотоэлектронов в веществе для каждой энергии электронов описывается единственной средней длиной свободного пробега электронов до первого неупругого соударения. Введем следующие характерные для данной задачи длины свободных пробегов:  $\lambda_o$ ,  $\lambda_c$  и  $\lambda_s^i$  — длины пробегов  $1s$ -электронов кислорода и углерода и фотоэлектронов  $i$ -й линии субстрата в веществе сорбированного слоя,  $\mu_s^i$  — длины пробегов фотоэлектронов субстрата в веществе субстрата.

Обозначим через  $T(E)$  трансмиссию используемого спектрометра в зависимости от кинетической энергии  $E$  электронов. Под трансмиссией понимаем эффективный телесный угол вблизи направления наблюдения, при попадании в который электрон с энергией  $E$  будет зарегистрирован детектирующей системой спектрометра. В трансмиссию включаем также собственную эффективность детектора фотоэлектронов. Для большинства приборов, работающих в режиме постоянного разрешения,  $T(E)$  пропорциональна  $E^{-1}$ , однако имеются и исключения [11]. Исходим из предположения, что в рассматриваемом диапазоне энергий трансмиссия ведет себя как степенная функция:

$$T(E) = T_0/E^\gamma, \quad (1)$$

где, вообще говоря,  $\gamma \neq 1$ . Если  $E$  измерять в килоэлектронвольтах, то  $T_0$  — абсолютная величина трансмиссии, соответствующая электронам с энергией в 1 кэВ.

Руководствуясь известными аргументами [12, гл. 2], считаем, что плотность потока рентгеновских квантов не зависит от глубины проникновения в образец, и пренебрегаем угловой зависимостью вылета фотоэлектронов в сечениях фотоионизации атомных оболочек, а также поправками к интенсивностям линий, связанными с образованием разного рода сателлитов. Эти поправки, как известно, обычно не превышают 10—20% от интенсивностей линий [12, гл. 2].

Обозначим через  $n_{sub}$  атомарную плотностью субстрата, через  $n_o$  и  $n_c$  — атомарные плотности кислорода и углерода в сорбированной пленке. Введем также полную атомарную плотность сорбированной углеводородной пленки (без учета водорода)

$$n_{sorb} = n_o + n_c \quad (2)$$

и отношение плотностей сорбата и субстрата

$$v = n_{sorb}/n_{sub}$$

В этих предположениях нетрудно показать [4], что интенсивности рентгено-электронных линий выражаются как

$$I_s^i = kS\Delta t \frac{T_0}{(E_s^i)^\gamma} \sigma_s^i \mu_s^i n_{sub} \cos \Theta \chi_\Theta(a/\lambda_s^i) = J_s^i \sigma_s^i \mu_s^i, \quad (3)$$

$$I_o = kS\Delta t \frac{T_0}{E_o^\gamma} \sigma_o \lambda_o n_o \cos \Theta [1 - \chi_\Theta(a/\lambda_o)] = J_o \sigma_o \lambda_o, \quad (4)$$

$$I_c = kS\Delta t \frac{T_0}{E_c^\gamma} \sigma_c \lambda_c n_c \cos \Theta [1 - \chi_\Theta(a/\lambda_c)] = J_c \sigma_c \lambda_c. \quad (5)$$

Здесь  $\sigma_s^i$ ,  $\sigma_o$  и  $\sigma_c$  — сечения фотоионизации; введено обозначение

$$\chi_\Theta(\alpha) = \exp(-\alpha/\cos \Theta). \quad (6)$$

Общий для всех линий коэффициент  $k$  пропорционален плотности потока рентгеновских квантов и зависит от нормировки сечений фотоионизации. Для удобства введены также величины  $J_s^i$ ,  $J_o$  и  $J_c$ , которые называем приведенными интенсивностями линий.

Считаем, что длины свободных пробегов фотоэлектронов и сечения фотоионизации заданы. Для определения длин пробегов можно пользоваться полуэмпирическими формулами и справочными данными работ [13, 14], для определения сечений фотоионизации — данными расчета [15]. Интенсивности  $I_o$ ,  $I_c$  и  $I_s^i$  определяются непосредственно по РЭС-спектру, поэтому приведенные интенсивности  $J_o$ ,  $J_c$  и  $J_s^i$  можно легко рассчитать. Атомарная плотность  $n_{sub}$  обычно хорошо известна. Считаем известными также показатель степени  $\gamma$  для функции трансмиссии спектрометра (1) и атомарную плотность сорбированной пленки  $n_{sorb}$ . Тогда упомянутые выше методы определения толщины слоя сорбата СЛСС и СРЛС строятся следующим образом.

Сравнение интенсивностей линий субстрата и сорбата. Рассмотрим какую-нибудь одну линию субстрата  $I_s^i$ . Разделив уравнения (4) и (5) на уравнение (3) и используя соотношение (2), получим систему из трех уравнений относительно трех неизвестных величин  $a$ ,  $n_o$  и  $n_c$ . Исключая  $n_o$  и  $n_c$  приходим к одному уравнению относительно  $a$ :

$$\frac{\chi_\Theta(a/\lambda_s^i)}{1 - \chi_\Theta(a/\lambda_o)} \left(\frac{E_o}{E_s^i}\right)^\gamma \frac{J_o}{J_s^i} + \frac{\chi_\Theta(a/\lambda_s^i)}{1 - \chi_\Theta(a/\lambda_c)} \left(\frac{E_c}{E_s^i}\right)^\gamma \frac{J_c}{J_s^i} = v \quad (7)$$

и к выражениям для  $n_o$  и  $n_c$ :

$$n_o = n_{sorb} \left[ 1 + \frac{J_c}{J_o} \left(\frac{E_c}{E_o}\right)^\gamma \frac{1 - \chi_\Theta(a/\lambda_o)}{1 - \chi_\Theta(a/\lambda_c)} \right]^{-1}, \quad (8)$$

$$n_c = n_{\text{сорб}} \left[ 1 + \frac{J_0}{J_c} \left( \frac{E_0}{E_c} \right)^\gamma \frac{1 - \chi_\Theta(a/\lambda_c)}{1 - \chi_\Theta(a/\lambda_0)} \right]^{-1}. \quad (9)$$

Если  $\nu$  и  $\gamma$  известны, то уравнение (7) можно численно или графически решить относительно  $a$ , а затем по известному  $a$  концентрации  $n_0$  и  $n_c$  находим по формулам (8) и (9).

Сравнение интенсивностей различных линий субстрата. Рассмотрим уравнение (3), записанное для двух различных линий субстрата, например  $I_s^1$  и  $I_s^2$ . Разделив одно уравнение на другое, получим следующее уравнение для определения толщины слоя  $a$ :

$$\frac{J_s^1}{J_s^2} \left( \frac{E_s^1}{E_s^2} \right)^\gamma = \frac{\chi_\Theta(a/\lambda_s^1)}{\chi_\Theta(a/\lambda_s^2)}. \quad (10)$$

В отличие от метода СЛСС теперь для определения  $a$  не требуется плотность сорбата, необходим только показатель  $\gamma$ . Не требуются и интенсивности линий кислорода и углерода. Однако необходимо, чтобы энергии  $E_s^1$  и  $E_s^2$  отличались достаточно сильно. В противном случае решение становится неустойчивым относительно ошибок в определении интенсивностей линий.

**Хаотическая поверхность образца.** Рассмотрим теперь случай, когда поверхность образца не плоская, а шероховатая. Влияние шероховатости поверхности на интенсивности рентгено-электронных линий в рамках стандартного формализма средней длины свободного пробега исследовано в работе [4]. Настоящая работа — частный случай по отношению к общему анализу [4].

Рассмотрим такую поверхность, которую можно назвать абсолютно шероховатой, или хаотической. Под хаотической поверхностью понимаем следующее. Считаем, что поверхность в среднем плоская, пространственный масштаб шероховатостей значительно меньше характерного размера образца, но значительно больше толщины сорбированной пленки. В этом случае очевидным образом можно определить понятие средней нормали к поверхности. Пусть направление наблюдения составляет угол  $\Theta$  со средней нормалью. Проведем вектор с началом вблизи поверхности образца в направлении наблюдения. Через начало этого вектора проведем плоскость, перпендикулярную направлению наблюдения. Она делит все пространство на два полупространства, одно из которых обращено в сторону спектрометра, а другое — в противоположную. Полупространство, обращенное в сторону спектрометра, назовем верхним относительно выбранного направления наблюдения. Поверхность называем хаотической относительно данного направления наблюдения, если ориентация локальной нормали к выбранному наугад бесконечно малому участку поверхности случайна и имеет равномерное распределение в верхнем полупространстве направления наблюдения. Можно надеяться, что определенная таким образом хаотическая поверхность во многих случаях будет моделировать реальные шероховатые поверхности, причем степень соответствия может быть достаточно разумной для углов наблюдения  $\Theta$ , не слишком близких к  $\pi/2$ .

Легко модифицировать уравнения (7)—(10) для случая хаотических поверхностей. Из формул (3)—(5) следует, что приведенную интенсивность любой линии спектра в случае плоской поверхности можно записать в виде

$$J(\Theta) = S \frac{dJ(\Theta)}{dS}, \quad (11)$$

где  $dJ(\Theta)/dS$  имеет смысл приведенной интенсивности линии, относящейся к единице площади поверхности образца для направления наблюдения  $\Theta$ . Вклад каждого бесконечно малого участка шероховатой поверхности по-прежнему дается

выражением (11) с заменой  $S$  на  $dS$ . Угол  $\Theta$  теперь означает угол между локальной нормалью к поверхности и направлением наблюдения. Полную наблюдаемую интенсивность линии получим интегрированием по всей видимой со стороны спектрометра и не затененной от рентгеновского излучения части поверхности  $\bar{S}$  образца:

$$J = \int_{\bar{S}} \frac{dJ(\Theta)}{dS} dS. \quad (12)$$

Интеграл в выражении (12) можно записать как произведение эффективной площади образца  $\bar{S}$  на усредненное значение подинтегрального выражения. С учетом введенного выше понятия хаотичности поверхности это усреднение можно представить как усреднение выражения  $dJ(\Theta)/dS$  по единичной полусфере верхнего полупространства:

$$J = \bar{S} \int_0^{\pi/2} \frac{dJ(\Theta)}{dS} \frac{\sin \Theta}{2\pi} d\Theta. \quad (13)$$

Можно убедиться, что формула (13) вместе с формулами (3)—(5) дает:

$$J_s^i = \frac{1}{4\pi} k\Delta t \bar{S} \frac{T_0}{(E_s^i)^y} \bar{\chi}(a/\lambda_s^i), \quad (14)$$

$$J_o = \frac{1}{4\pi} k\Delta t \bar{S} \frac{T_0}{E_o} \left[ 1 - \bar{\chi}(a/\lambda_o) \right], \quad (15)$$

$$J_c = \frac{1}{4\pi} k\Delta t \bar{S} \frac{T_0}{E_c} \left[ 1 - \bar{\chi}(a/\lambda_c) \right], \quad (16)$$

где введена функция  $\bar{\chi}(\alpha)$ :

$$\bar{\chi}(\alpha) = \int_0^{\pi/2} \chi_\Theta(\alpha) \sin 2\Theta d\Theta. \quad (17)$$

Вычисление интеграла (17) дает:

$$\bar{\chi}(\alpha) = (1 - \alpha) \exp(-\alpha) + \alpha^2 E_1(\alpha), \quad (18)$$

где  $E_1(\alpha)$  — одно из представлений интегральной экспоненты:

$$E_1(\alpha) = \int_{\alpha}^{\infty} \frac{\exp(-x)}{x} dx.$$

Функцию  $E_1(\alpha)$  легко вычислить с помощью дробно-рациональной аппроксимации [16].

Из уравнений (14)—(16) легко получить модифицированные для случая хаотической поверхности уравнения (7)—(10). Они здесь не выписаны явно, так как их вид в точности совпадает с уравнениями (7)—(10), лишь с заменой функции  $\chi_\Theta$  (6) на  $\bar{\chi}$  (18). Модифицированные уравнения (7) и (10) дают два метода определения толщины сорбированной пленки на хаотической поверхности.

Случай неизвестной функции трансмиссии спектрометра и плотности сорбата. В дальнейшем обсуждении не будем различать случай плоской и хаотической поверхности, так как их анализ совершенно одинаков, разница состоит только в использовании либо функции  $\chi_\Theta$ , либо  $\bar{\chi}$  в формулах (7)—(10).

До сих пор в настоящей работе считали, что показатель  $\gamma$  и плотность  $n_{\text{сорб}}$  известны, так что уравнения (7) и (10) могут быть однозначно разрешены

относительно толщины пленки  $a$ . Однако в действительности это далеко не всегда так. Рассмотрим наиболее общий случай, когда неизвестно ни  $\gamma$ , ни  $n_{sorb}$ .

Прежде всего заметим, что уравнение (7), как правило, можно записать не для одной, а, по крайней мере, для двух достаточно далеко отстоящих линий субстрата. Если к этим двум уравнениям добавить еще уравнение (10), связывающее интенсивности этих же двух линий, то получим систему, в которой имеются три уравнения и три неизвестные величины:  $a$ ,  $\gamma$  и  $v$  (или  $n_{sorb}$ ). С формальной точки зрения система уравнений для  $a$ ,  $\gamma$  и  $v$  полностью определена, и, решая ее, можно найти все эти величины. Практически, однако, такое решение очень неустойчиво относительно ошибок в определении интенсивностей линий спектра. Гораздо лучше использовать возможно большее количество линий субстрата, записать для всех этих линий уравнения (7) и дополнить эту систему несколькими уравнениями вида (10), связывающими между собой интенсивности различных пар линий субстрата. Тогда получится переопределенная система уравнений по-прежнему относительно трех неизвестных  $a$ ,  $\gamma$  и  $v$ , ее решение можно приблизить, например, по методу наименьших квадратов. Такое решение будет гораздо более устойчивым, чем решение системы ровно из трех уравнений. Можно пойти еще дальше и воспользоваться тем, что обычно изучается не один, а несколько аналогичных образцов. Эти образцы будут, вообще говоря, отличаться толщиной сорбированной пленки, но всем им соответствует одно и то же значение  $\gamma$  и одинаковые, или очень близкие, значения  $v$ . Если собрать все данные со всех образцов воедино, то получится очень большая и сильно переопределенная система, составленная из уравнений типа (7) и (10). Приблизив ее решение по методу наименьших квадратов, найдем  $\gamma$ ,  $v$  и толщины сорбированных пленок для каждого из образцов. Решение такой системы будет еще более устойчивым, чем решение переопределенной системы только для одного образца. Устойчивость решения можно еще более повысить, предполагая что все толщины слоев одинаковы. Тогда решением системы будут всего три величины:  $\gamma$ ,  $v$  и  $\bar{a}$ , где  $\bar{a}$  — некоторая усредненная толщина сорбата по всему массиву образцов. Таким образом, проводя простое измерение РЭС-спектра всего на одном, или лучше на нескольких одинаково приготовленных образцах, можно определить не только толщины сорбированных пленок, но и показатель  $\gamma$  для функции трансмиссии спектрометра, атомарную плотность сорбата  $n_{sorb}$  и концентрации углерода и кислорода в сорбате  $n_o$  и  $n_c$  по формулам (8) и (9).

Вместо решения упомянутых выше переопределенных систем с помощью приближения решения по методу наименьших квадратов проще использовать следующую итерационную схему, состоящую из нескольких шагов. Рассмотрим вариант этой процедуры для случая нескольких образцов.

*Предварительный шаг.* Зададим какое-нибудь правдоподобное значение для отношения плотностей сорбата и субстрата  $v$ . Обычно можно начать с  $v=1$ . Это следует из того, что степень насыщенного покрытия поверхностей металлов молекулами СО составляет величину  $\sim 0,5$  [2] — на два атома металла приходится одна молекула СО. Так как в одной молекуле СО содержится два атома, то степень насыщенного покрытия в пересчете на атомы близка к единице. Это и означает, что должно быть  $v \sim 1$ .

*Шаг 1.* Так как  $\gamma$  неизвестно, решаем уравнения вида (7) для каждого из образцов с различными значениями  $\gamma$  (и принятым значением  $v$ ). Предположим для определенности, что для каждого образца используются две линии субстрата  $I_s^1$  и  $I_s^2$ . Тогда, из-за того что истинное  $\gamma$  неизвестно, толщины сорбированных слоев, определяемые по линиям  $I_s^1$  и  $I_s^2$ , будут получаться разными. Обозначим толщины, определенные на  $n$ -м образце по линиям  $I_s^1$  и  $I_s^2$ , соответственно как  $a_1^{(n)}$  и  $a_2^{(n)}$ . В качестве меры различия этих длин выберем, например, отношение

$r^{(n)} = a_1^{(n)} / a_2^{(n)}$ . После этого надо подобрать такое  $\gamma$ , чтобы совокупность отношений  $r^{(n)}$  по всем образцам минимально уклонялась от 1, т. е. добиться, чтобы

$$\bar{r} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N r^{(n)} = 1. \quad (19)$$

Так получаем первое приближение для  $\gamma$ .

*Шаг 2.* С найденным значением  $\gamma$  и принятым значением  $\nu$  решаем все уравнения вида (10) для каждого из образцов. Эти уравнения дают значения толщин пленок, независимые от  $\nu$ . Если получаемые значения толщин с требуемой точностью совпадают со значениями, полученными на шаге 1, то начальное приближение для  $\nu$  было достаточно хорошим, и итерации можно на этом оборвать. Полученные при решении уравнений (7) и (10) значения толщин пленок, принятое приближение для  $\nu$  и полученное на шаге 1 значение  $\gamma$  — все искомые величины.

*Шаг 3.* Если значения толщин, определенные на шаге 1 и шаге 2 не совпадают, то приближение для  $\nu$  было недостаточно точным. Нужно подобрать такое значение  $\nu$ , чтобы решения уравнений (7) наилучшим образом совпали с решениями уравнений (10). Если при этом значение  $\bar{r}$  (19) не уклонилось от 1, то итерации опять можно оборвать; найденное значение  $\nu$  — истинное значение  $n_{\text{сorb}}/n_{\text{sub}}$ . Если отклонение имеет место, то итерации нужно повторять, начиная с шага 1, пока процесс не сойдется.

В данной работе предложенный алгоритм реализован в виде двух небольших независимых программ для IBM-PC-совместимых компьютеров, предназначенных для решения уравнений (7) и (10) при заданных  $\nu$  и  $\gamma$ . Все остальные вычисления очень просты и легко выполняются вручную. Ниже рассмотрена реализация метода в одном практическом случае.

#### Определение толщины пленки углеводородных загрязнений на поверхности меди

Решали следующую задачу. Требовалось определить, как изменяется толщина пленки сорбированных углеводородных загрязнений на поверхности медного образца при выдержке его в течение 40 мин в разрядной камере при давлении 76 торр воздуха и откачке масляным форвакуумным насосом с азотной ловушкой по сравнению со свежеприготовленной поверхностью меди. Через разрядную камеру с образцом в качестве катода пропускали ток  $\sim 5$  нА, рабочая поверхность образца представляла собой прямоугольник  $5 \times 10$  мм<sup>2</sup>. Противоположный электрод имел вид полусферы диаметром 98 мм с нанесенным на него слоем <sup>239</sup>Pu, 50 мкг·см<sup>-2</sup>.

РЭС-спектры образцов измеряли на серийном электростатическом электронном спектрометре *Hewlett-Packard* (HP-5950A) с возбуждением фотоэлектронов  $AlK_{\alpha}$  (1486,6 эВ) монохроматизированным рентгеновским излучением в вакууме  $(1-3) \times 10^{-9}$  торр и комнатной температуре. Энергетическое разрешение спектрометра составляет  $\sim 1$  эВ. По поводу функции трансмиссии спектрометра *Hewlett-Packard* имеются весьма противоречивые сведения. В документации, прилагаемой к спектрометру, эта информация отсутствует. В работах [12, 17, 18] указано, что должно быть  $T(E) \propto 1/E^{1/2}$ , из работы [19] следует, что в диапазоне энергий электронов 900—1478 эВ  $T(E)$  ведет себя как  $1/E$  с точностью 10%, а в работе [20] для диапазона энергий 550—1478 эВ указано только одно значение трансмиссии, изображаемое конусом с раствором  $7,0^\circ$ , т. е.  $T(E) = const$ . Таким образом, здесь имеет место случай, когда показатель  $\gamma$  в формуле (1) неизвестен.

Изучены четыре медных образца, два из которых контрольные (№ 1 и № 3) и два — рабочие (№ 2 и № 4). Контрольные образцы подвергали механической чистке стальным лезвием на воздухе и затем сразу вводили в рабочую камеру



Энергия связи и интенсивности рентгено-электронных линий для образцов № 1 — № 4

Таблица 1

Линии	Образец			
	1		2	
	$E_b$ , эВ	$I$ , отн. ед.	$E_b$ , эВ	$I$ , отн. ед.
C1s	285,1	1,00 (0,06)	285,0	1,84 (0,07)
O1s	530,9	3,42 (0,07)	532,1	4,90 (0,08)
Cu3p	76,0	6,04 (0,09)	75,9	4,57 (0,09)
Cu3s	122,8	2,19 (0,08)	122,4	1,28 (0,08)
Cu2p <sub>3/2</sub>	932,7	30,6 (0,13)	932,7	18,5 (0,12)
Cu2p <sub>1/2</sub>	952,4	16,9 (0,14)	952,4	8,97 (0,12)
	3		4	
	$E_b$ , эВ	$I$ , отн. ед.	$E_b$ , эВ	$I$ , отн. ед.
C1s	285,2	1,13 (0,06)	285,0	1,84 (0,07)
O1s	530,8	2,89 (0,07)	531,9	5,54 (0,08)
Cu3p	75,8	5,80 (0,09)	76,0	5,15 (0,09)
Cu3s	122,4	1,97 (0,08)	122,6	1,58 (0,07)
Cu2p <sub>3/2</sub>	932,7	34,3 (0,14)	932,7	18,8 (0,12)
Cu2p <sub>1/2</sub>	952,3	14,5 (0,14)	952,8	9,69 (0,13)

Примечание. В строках, помеченных  $E_b$ , приведены энергии связи в эВ; в строках, помеченных  $I$ , интенсивности даны в относительных единицах.

спектрометра. Ввод осуществляли через промежуточную шлюзовую камеру с форвакуумной откачкой, что занимало не более 2 мин. Рабочие образцы точно так же чистили на воздухе, затем выдерживали в разрядной камере в описанных выше условиях и только после этого вводили в спектрометр. После механической чистки поверхность образцов остается весьма шероховатой, поэтому в анализе использовали описанный в данной работе формализм хаотической поверхности.

Для каждого образца сначала измеряли обзорный спектр в диапазоне энергий связи 0—1000 эВ для контроля элементного состава поверхности. Никаких посторонних линий спектра, кроме линий меди (субстрат) и линий кислорода и углерода (сорбат), ни в одном случае не обнаружено. Затем для каждого образца более тщательно измеряли 3p-, 3s-, 2p<sub>3/2</sub>- и 2p<sub>1/2</sub>-линии меди, а так же 1s-линии кислорода и углерода. В табл. 1 приведены энергии связи и площади (интенсивности) рентгено-электронных линий всех образцов. Площади, нормированные на одно и то же время измерения, приведены в относительных единицах. В скобках указаны статистические погрешности, связанные с пуассоновской статистикой отсчета электронов. Для вычитания фона из-под электронных пиков использовали метод Ширли [21]. Помимо статистических ошибок в определении интенсивностей линий присутствует еще и методическая ошибка, связанная в основном с неопределенностью выбора начальной и конечной точек при вычитании фона. Ее величина для всех пиков составляет ~ 7%, в чем можно убедиться, проследив за устойчивостью отношения  $I(\text{Cu}2p_{3/2})/I(\text{Cu}2p_{1/2})$  или  $I(\text{Cu}3p)/I(\text{Cu}3s)$  для всех образцов. Энергии связи приведены в калибровке на 2p<sub>3/2</sub>-линию меди, энергию связи которой принимали равной 932,7 эВ [18, 22]. Стандартное отклонение в определении энергий связи составляет 0,1—0,2 эВ. Энергии связи линий меди соответствуют

Таблица 2

Кинетические энергии, сечения фотоионизации и средние длины свободных пробегов электронов для линий, используемых в анализе;  $\lambda$  — пробеги в сорбированном слое,  $\mu$  — в меди

Линия	$E_k$ , эВ	$\sigma$ , отн. ед.	$\lambda$ , нм	$\mu$ , нм
C1s	1202	1,00	2,22	—
O1s	955	3,00	1,88	—
Cu3p	1411	2,48	2,40	2,03
Cu3s	1376	0,96	2,37	2,00
Cu2p <sub>3/2</sub>	556	17,0	1,51	1,27
Cu2p <sub>1/2</sub>	536	8,66	1,48	1,25

Таблица 3

Толщины сорбированных слоев (нм) и параметры  $r^{(n)}$ ,  $\bar{r}$  (см. текст) для различных значений показателя  $\gamma$  на первом шаге итераций

$\gamma$	Образец	Линия субстрата				$r^{(n)}$	$\bar{r}$
		Cu3p	Cu3s	Cu2p <sub>3/2</sub>	Cu2p <sub>1/2</sub>		
0	1	0,822	0,851	0,583	0,536	1,495	1,456 ± 0,050
	2	1,499	1,839	1,150	1,174	1,435	
	3	0,832	0,909	0,523	0,590	1,564	
	4	1,438	1,659	1,183	1,150	1,328	
1	1	0,645	0,688	0,930	0,884	0,735	0,768 ± 0,019
	2	1,229	1,567	1,675	1,729	0,822	
	3	0,663	0,784	0,859	0,997	0,761	
	4	1,170	1,397	1,709	1,692	0,755	
0,576	1	0,714	0,752	0,768	0,721	0,985	1,001 ± 0,020
	2	1,337	1,677	1,438	1,479	1,033	
	3	0,730	0,812	0,700	0,792	1,033	
	4	1,277	1,503	1,472	1,478	0,952	

металлическому (неокисленному) состоянию меди. На образцах № 2 и № 4 (рабочие) у линий меди 2p<sub>3/2</sub> и 2p<sub>1/2</sub> видна слабая вторая компонента (~ 10% интенсивности главного пика) со стороны более высоких энергий связи. Это говорит о наличии на поверхности меди примерно одного монослоя оксида. На образцах № 1 и № 2 следов оксида не видно. Наличием слоя оксида на образцах 2 и 4 пренебрегали, так как толщина слоя углеводородных загрязнений оказывается значительно больше.

В табл. 2 приведены сечения фотоионизации [15], нормированные на 1s-уровень углерода, и длины пробегов фотоэлектронов в слой сорбированных загрязнений и в меди [14], которые используем в анализе.

Таблица 4

Толщины сорбированных слоев (нм), полученные на втором шаге итераций

Образец	Сочетание линий субстрата				$\bar{a}$	$\sigma a$	$\sigma \bar{a}$
	Cu3p Cu2p <sub>1/2</sub>	Cu3p Cu2p <sub>3/2</sub>	Cu3s Cu2p <sub>1/2</sub>	Cu3s Cu2p <sub>3/2</sub>			
1	0,748	1,028	0,576	0,844	0,799	0,189	0,094
2	1,917	1,769	0,919	0,732	1,334	0,596	0,298
3	1,077	0,559	0,705	0,201	0,635	0,362	0,181
4	1,987	2,123	1,281	1,375	1,692	0,425	0,213

Таблица 5

Сравнение толщин сорбата, полученных на первом и втором шаге итераций, и средневзвешенные значений толщин по обоим шагам (методам)

Образец	Шаг 1, ур-е (7)	Шаг 2, ур-е (10)	Средневзвешенное
1 (контроль)	0,739 (0,013)	0,799 (0,094)	0,740 (0,013)
2 (рабочий)	1,483 (0,071)	1,334 (0,298)	1,475 (0,069)
3 (контроль)	0,759 (0,026)	0,635 (0,181)	0,756 (0,026)
4 (рабочий)	1,425 (0,051)	1,692 (0,213)	1,439 (0,050)

Примечание. Все величины в нм, в скобках указаны стандартные отклонения.

Покажем теперь, как работает итерационный процесс, описанный в данной статье ранее. В качестве начального приближения принимаем  $\nu = 1$ . На первом этапе итераций уравнение (7) решается для линий субстрата Cu3p, Cu3s, Cu2p<sub>3/2</sub> и Cu2p<sub>1/2</sub>. В табл. 3 приведены результаты вычислений толщин сорбированных слоев для разных значений  $\gamma$ . В качестве критерия адекватности принятого значения  $\gamma$  использовали отношение средней толщины сорбированного слоя, полученное с линиями Cu3p и Cu3s к средней толщине, полученной с линиями Cu2p<sub>3/2</sub> и Cu2p<sub>1/2</sub>. Соответствующие отношения  $r^{(n)}$  приведены в предпоследнем столбце табл. 3. В последнем столбце приведено соответствующее значение  $\bar{r}$ , усредненное по всем четырем образцам, и стандартное отклонение среднего. Видно, что значения  $\bar{r}$  для  $\gamma = 0$  и  $\gamma = 1$  отличаются от 1 более чем на десять стандартных отклонений, т. е. функции  $T(E) = T_0$  и  $T(E) = T_0/E$  неудовлетворительно описывают реальную трансмиссию спектрометра. Значение  $\gamma = 1/2$  дает значительно лучший результат (не показан в табл. 3), но все же  $\bar{r}$  отличается от 1 более чем на два стандартных отклонения. Критерию  $\bar{r} = 1$  удовлетворяет показатель  $\gamma = 0,576$  (см. табл. 3). Определено так же  $\bar{r}$  для  $\gamma = 0,565$ :  $\bar{r} = 1,0075$ . Это дает возможность рассчитать  $d\gamma/d\bar{r}$  в точке  $\gamma = 0,576$  и стандартное отклонение для  $\gamma$ :

$$\sigma\gamma = \left| \frac{d\gamma}{d\bar{r}} \right| \sigma\bar{r} = 0,033.$$

Таким образом, первый шаг итераций дает

$$\gamma = 0,576 \pm 0,033. \quad (20)$$

Обращает на себя внимание довольно высокая устойчивость в определении толщины слоя сорбата с использованием различных линий субстрата для каждого из образцов (последние четыре строки в табл. 3). Ни для одного из образцов стандартное отклонение  $\sigma a$  не превышает 10% от среднего значения.

На втором шаге итераций решаются уравнения (10) при значении показателя  $\gamma$  (20). При этом для каждого образца брали следующие сочетания далеко отстоящих линий меди: ( $\text{Cu}3p - \text{Cu}2p_{1/2}$ ), ( $\text{Cu}3p - \text{Cu}2p_{3/2}$ ), ( $\text{Cu}3s - \text{Cu}2p_{1/2}$ ) и ( $\text{Cu}3s - \text{Cu}2p_{3/2}$ ). Результаты этой обработки приведены в табл. 4. Сравнение табл. 3 и 4 показывает, что определение толщины слоя с помощью уравнения (10) дает значительно менее устойчивый результат, чем с помощью уравнения (7). Однако после усреднения по всем сочетаниям линий субстрата стандартное отклонение среднего значения (столбец  $\bar{\sigma}$ , табл. 4) оказывается не слишком большим.

На третьем шаге итераций нужно проверить, насколько согласуются результаты первого и второго шага в определении толщин пленок. В табл. 5 приведена сводка средних значений  $a$ , полученных для каждого образца на первом и втором шаге. Видно, что результаты первого и второго шага итераций (результаты методов, связанных с уравнениями (7) и (10)) совпали в пределах одного стандартного отклонения. Это означает, что начальное предположение  $n_{\text{sorb}} = n_{\text{sub}}$  было достаточно точным; нет нужды доводить третий шаг итераций до конца, и процесс на этом можно оборвать. В качестве окончательных значений толщин сорбированных пленок для каждого образца можно взять средневзвешенное решение уравнений (7) и (10) (последний столбец в табл. 5).

Помимо толщин пленок при решении уравнений (7) получаются и относительные концентрации кислорода и углерода в сорбате. Для каждого образца эти величины почти не зависят от линии субстрата, используемой при решении уравнения (7). Для образцов № 1 — № 4 получены следующие значения для концентрации углерода  $n_c$ , выраженной в единицах  $n_{\text{sorb}}$ :  $0,49 \pm 0,05$ ,  $0,55 \pm 0,05$ ,  $0,56 \pm 0,06$  и  $0,52 \pm 0,05$  соответственно. Концентрация кислорода определяется как  $n_o = 1 - n_c$ . Видно, что во всех случаях в пределах ошибок  $n_o/n_c = 1$ . На основании этого можно было бы предположить, что слой загрязнений представлен в основном молекулами  $\text{CO}$ , однако такому предположению противоречит то, что кислород на рабочих и контрольных образцах явно оказывается в различных химических состояниях, что видно по сдвигу энергии связи линии  $\text{O}1s$  (см. табл. 1).

### Обсуждение результатов

Необходимо сделать два замечания относительно смысла получаемых в предложенной методике величин. Значение толщины сорбированной пленки хотя и выражается в абсолютных единицах длины, является скорее не абсолютным, а относительным. В определяемой толщине заложена существенная методическая ошибка, связанная с используемыми значениями длин свободного пробега фотоэлектронов. Однако эта ошибка будет одинаковой в процентном отношении для всех определенных толщин пленок, поэтому можно корректно сравнивать, во сколько раз одна пленка толще другой. Возможно, правильнее было бы полученные результаты выражать в единицах какой-нибудь длины пробега фотоэлектронов, принятой за стандарт. Если это необходимо, достаточно конечный результат в абсолютных единицах длины разделить на соответствующую длину пробега. Относительное выражение толщины сорбата не является препятствием для последующего использования в количественном анализе с помощью метода РЭС.

Другое замечание связано со смыслом показателя  $\gamma$ , определяемого предложенным методом. Эта величина тоже имеет скорее относительное, чем абсолютное значение. В использованных полуэмпирических формулах для определения длины свободного пробега работы [14] заложена энергетическая зависимость для  $\lambda(E)$  вида

$$\lambda(E) = BE^{1/2}, \quad (21)$$

которая может быть не совсем верной. Определяемое значение  $\gamma$  автоматически получается таким, чтобы скомпенсировать возможную ошибку в упомянутой зависимости  $\lambda(E)$ . Таким образом, полученное значение  $\gamma$  будет приводить к корректным результатам совместно с предположением о зависимости  $\lambda(E)$  вида (21).

В данной работе на практическом примере рассмотрен наиболее сложный случай применения методики, когда ни функция трансмиссии, ни плотность сорбата  $n_{sorb}$  неизвестны. В случае, когда какая-нибудь одна из этих величин или обе сразу известны, задача резко упрощается. Когда известны  $T(E)$  и  $n_{sorb}$ , уравнения (7) и (10) дают просто два независимых способа определения толщины сорбированного слоя, которые взаимно дополняют друг друга, повышая надежность результата.

Таблица 5 показывает, что имеет место хорошая повторяемость результатов: для образцов, приготовленных одинаковым образом, обработка дает одинаковую толщину сорбированного слоя углеводородных загрязнений в пределах одного стандартного отклонения, при этом сами стандартные отклонения невелики. Это показывает, что предложенная комбинированная методика в целом достаточно устойчива и позволяет рассматривать ее как регулярный экспериментальный метод определения толщин поверхностных пленок как на плоских, так и на шероховатых (хаотических) поверхностях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 93-03-18537) и Международного научного фонда (грант N 9E000).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гомоюнова М. В. // ЖТФ. 1977. Т. 89. № 4. С. 673.
2. Эртли Ж. // Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. М.: Мир, 1981. С. 152.
3. Хофман С. // Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. С. 160.
4. Fadley G. S., Baird R. J., Siekhaus W., Novakov T., Bergström S. A. L. // J. of Electron Spectrosc. 1974. V. 4. № 2. P. 93.
5. Lewis G., Fox P. G. // Corrosion Science. 1978. V. 18. P. 645.
6. Ebel M. F., Schmid M., Ebel H., Vogel A. // J. of Electron Spectrosc. 1984. V. 34. P. 313.
7. Райх Т., Нефедов В. И. // Поверхность. 1989. № 10. С. 58.
8. Carlson T. A., McGuire G. E. // J. of Electron Spectrosc. 1972. V. 1. № 2. P. 161.
9. Немошкаленко В. В., Агешин В. Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наук. думка, 1976. 335 с.
10. Henke B. L. // Phys. Rev. A. 1972. V. 6. № 1. P. 94.
11. Сих М. П. // Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. С. 203.
12. Нефедов В. И., Черепин В. Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел. М.: Наука, 1983. 296 с.
13. Penn D. R. // J. of Electron Spectrosc. 1976. V. 9. № 1. P. 29.
14. Seach M. P., Dench W. A. // Surf. Interface Anal. 1979. V. 1. № 1. P. 2.
15. Scofield J. H. // J. of Electron Spectrosc. 1976. V. 8. № 2. P. 129.
16. Гаучи У., Кейхилл У. // Справочник по специальным функциям. М.: Наука, 1979. С. 55.
17. Castle J. E., West R. H. // J. of Electron Spectrosc. 1980. V. 19. № 4. P. 409.
18. Нефедов В. И. Рентгено-электронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 255 с.
19. Hall S. M., Andrade J. D., Ma S. M., King R. N. // J. of Electron Spectrosc. 1979. V. 17. № 3. P. 181.
20. Baird R. J., Fadley C. S. // J. of Electron Spectrosc. 1977. V. 11. № 1. P. 39.

21. Shirley D. A. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5, № 5. P. 4702.

22. Вагнер К. Д. // Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. С. 530.

Институт общей и ядерной физики,  
Российский Научный Центр  
«Курчатовский Институт»,  
Москва

Поступила в редакцию  
20.IV.95

Принята в печать  
23.V.95

PANOV A. D.

## ANALYSIS OF SURFACE FILMS BY MEANS OF THE X-RAY-ELECTRONIC SPECTROSCOPY FOR PLANE AND CHAOTIC SURFACES

The new non-destructive method of a surface layers analysis with using of X-ray photo-electron spectroscopy was developed in the present work. This method is based on a combine using of two previously known methods, one of which is based on comparing the intensities of substrate's and layer's electron peaks, and the other is based on comparing the intensities of distinct substrate's electron peaks. It is shown, that not only the layer's thickness may be determined by this method, but also its atomic concentration. The method was used for determination of thickness and composition of hydrocarbon contamination layers on the surface of copper.