

# ARXPS 结合 MEM 软件重构角分辨深度剖析曲线

XPS-020

**摘要：**通过 XPS 可以了解材料表面 10 nm 厚度的元素化学态信息，而通过 ARXPS 可以将分析深度进一步降低到 1~3 nm。但是 ARXPS 数据的解析是困难的，本文说明了如何通过 MEM 软件来对 ARXPS 数据进行重构得到深度剖析曲线。同时通过 Minibeam VI 团簇离子枪对表面污染进行去除，研究了表面污染对 MEM 结果的影响。

**关键词：**ARXPS MEM 薄膜材料 团簇刻蚀

二维薄膜材料因其载流子迁移和热量扩散都被限制在二维平面内，使得这种材料展现出许多奇特的性质。其带隙可调的特性在场效应管、光电器件、热电器件等领域应用广泛；其自旋自由度和谷自由度的可控性在自旋电子学和谷电子学领域引起深入研究。二维薄膜材料厚度通常在几纳米 - 几百纳米量级，X 射线光电子能谱 (XPS) 的探测深度为 ~10 nm 量级，

ARXPS 的测试是通过偏转样品台，使其与能谱仪 (spectrometer) 之间形成夹角来实现的，假设样品表面光电子的出射深度为  $d$ ，那么偏转  $\theta$  夹角后光电子的出射深度则变为  $d\cos\theta$ ，相应获得的信息也更靠近外表面。ARXPS 谱图的采集并不复杂，但根据 ARXPS 不同角度的谱构建出元素随深度的分布曲线则比较困难，因为采集较深层次的谱图不可避免要包含浅层次的信息，因此要通过去卷积将不同深度的信息构建出来。

最大熵方法 (Maximum Entropy Method, MEM) 由 Smith 和 Livesey 第一次提出<sup>[1]</sup>，可以对 ARXPS 数据执行去卷积的数学处理方法，其可以在对样品所知信息最少的情况下，根据 ARXPS 谱图找到最优的解，即最符合表面元素深度分布的曲线结果。该方法已经内置到了岛津 ESCApe 软件中，详细方法介绍可见岛津 kratos 公司发表的文章<sup>[2]</sup>。本报告以栅极氧化物薄膜为例，来验证 MEM 重构 ARXPS 谱图的有效性，样品由 IMEC 微电子研究中心提供。此外由于 XPS 样品易受到表面污染的影响，此次通过岛津 Minibeam VI 团簇离子枪对样品进行了清洁，对比了清洁前后 MEM 重构的结果，本报告目的为提供了一个标准的 MEM 重构 ARXPS 谱图的方法。

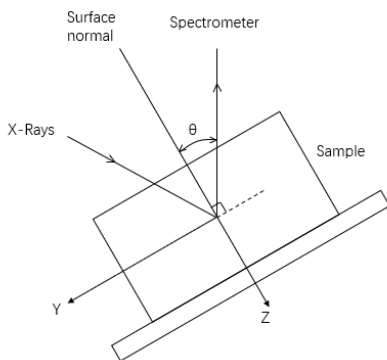


图 1 ARXPS 测试示意图

而通过角分辨 X 射线光电子能谱 (ARXPS) 则可以探测到低于 10 nm 厚度下的谱图信息，典型的 ARXPS 测试示意图如图 1 所示。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津光电子能谱仪 (AXIS SUPRA<sup>+</sup>)

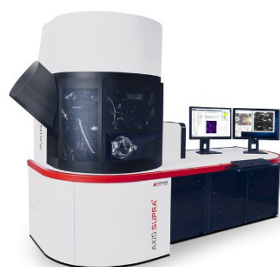


图 2 岛津 AXIS SUPRA<sup>+</sup> 型光电子能谱仪

## 1.2 分析条件

激发源：单色 Al 靶 (Al K $\alpha$ , 1486.6 eV)

氩团簇大小：2000

X 射线电压：15 kV

团簇刻蚀电压：5 kV

## ■ 结果与讨论

IMEC 提供了两种氧化物薄膜样品，分别标记为 1#、2#。1# 样品结构为 2 nm HfO<sub>2</sub>/1 nm SiO<sub>2</sub>/Si 基底，如图 3 左图所示，2# 样品为 1 nm SiO<sub>2</sub>/2 nm HfO<sub>2</sub>/1 nm SiO<sub>2</sub>/Si 基底，如图 3 右图所示，样品由 T. Conard 等人制备而成<sup>[3]</sup>。我们分别来看下两个样品的结果。

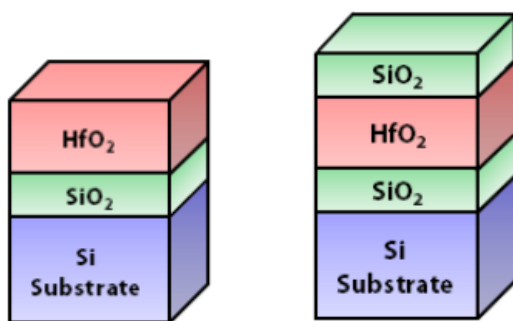


图 3 氧化物薄膜样品：左为 1#，右为 2#

### 1# 样品结果

图 4 是 1# 样品表面的全谱。从图中可以看出，样品表面存在预期元素 Si、O、Hf，此外存在少量的 C 污染。之后进行 ARXPS 测试。

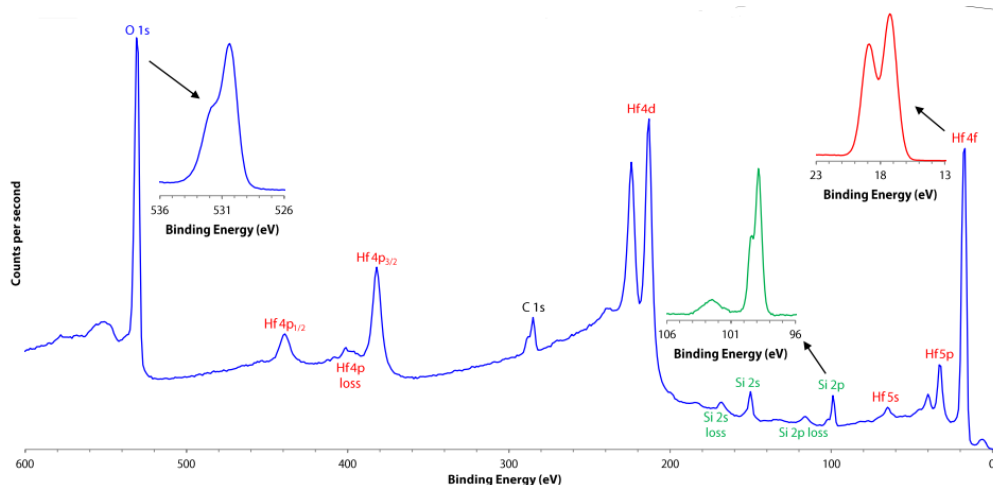


图 4 1# 样品表面的全谱

图 5 是 ARXPS 测试得到的 Si 2p 窄谱图。左图是 0° 时 Si 2p 谱图的拟合结果，可以看出 Si 主要由单质 Si、SiO<sub>2</sub> 及少量 Si 的低价氧化物组成。右图是在 0°、40°、55°、63°、70° 各角度测得的 Si 2p 谱图，插图将 0° 与 70° 谱图做了归一化展示。从右图可以看出，随角度增加，Si 2p 信号强度在降低，这是因此出射角越大，光电子信号深度越靠近表面，信号减弱。从插图的归一化结果可以看出，随角度增大，SiO<sub>2</sub> 的组分明显增加，这说明 SiO<sub>2</sub> 相对于单质 Si，更靠近表面。

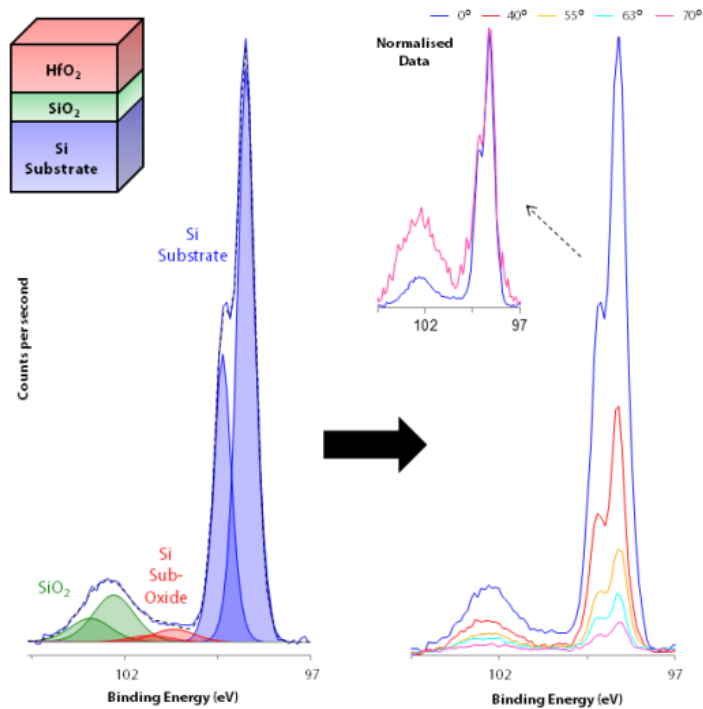


图5 1#ARXPS 测试后的 Si 2p 窄谱：左图为 0°时 Si 2p 的拟合结果；  
 右图为不同角度测得的 Si 2p 窄谱（插图将 0°与 70°谱图做了归一化处理）

图6 是通过 MEM 进行重构得到的深度剖析曲线及相应的层状构成。从图中可以看出，深度剖析曲线正确展现了层状结构分布，并给出了元素含量变化信息，表面存在约 1 nm 的污染碳层，约 2.5 nm 的 HfO<sub>2</sub> 层，约 1.5 nm 的 SiO<sub>2</sub> 层，之后主要为 Si 基底，厚度结果稍大于预期值，有可能是样品制备过程引起的误差。

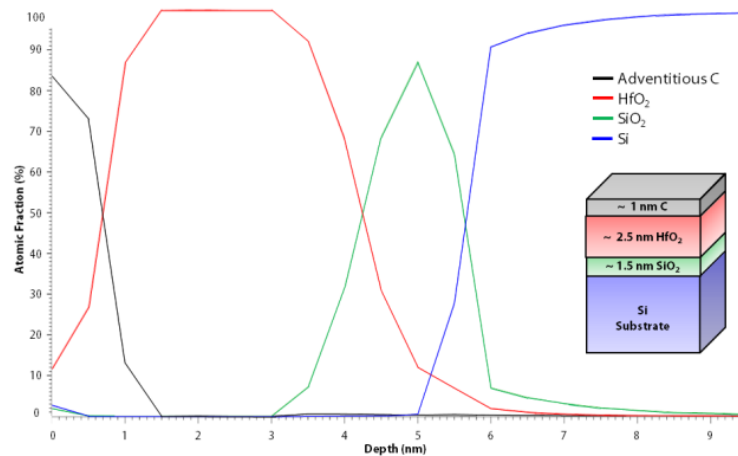


图6 1# 样品 MEM 重构得到的深度剖析结果

由于表面污染的存在，之后通过使用岛津 Minibeam VI 型团簇离子枪对样品进行了清洁。该离子源最大能量 20 kV，最大团簇数 3000，可在以下模式使用：

- a) 大团簇模式，用于刻蚀有机类的敏感材料；
- b) 小团簇模式，用于刻蚀无机材料；
- c) 单离子模式，用于刻蚀金属等难刻蚀材料；
- d) 低能 He 离子模式，用于离子散射谱 (ISS)。

本次刻蚀参数选用刻蚀电压 5 kV，团簇数 2000，低电压大团簇数可以保证较温和的对样品进行清洁。刻蚀参数很重要，不合适的刻蚀参数可能损伤敏感材料。图 7 左图是 0.5 kV 单氩刻蚀前后的 Hf 4f 谱图，右图是 5 kV 团簇刻蚀前后的 Hf 4f 谱图。尽管单氩刻蚀时所用电压很小 (0.5 kV)，但依然看到在刻蚀后，Hf 在低结合能端出现了低价态物种。而从团簇结果看，刻蚀前后对结果则没有影响。

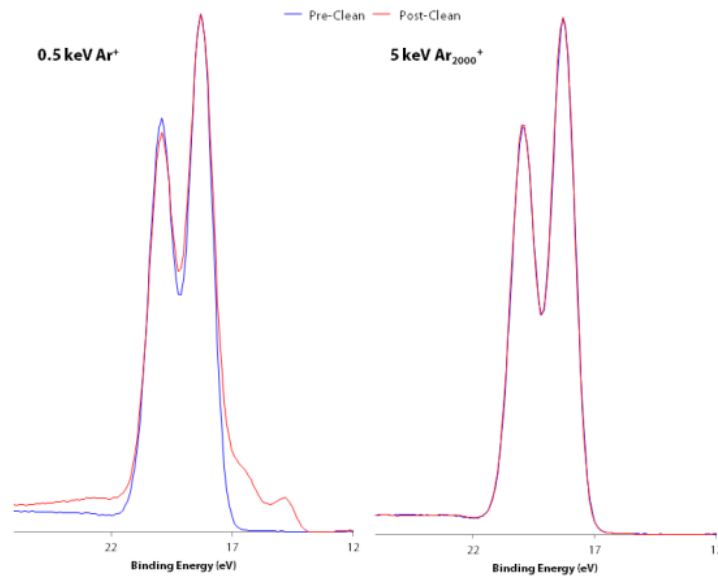


图 7 刻蚀清洁前后的 Hf 4f 谱图：左为 0.5 kV 单氩刻蚀时的结果，右为 5 kV 团簇刻蚀时的结果

在对样品进行了清洁之后，对样品重复 ARXPS 测试，并通过 MEM 对结果进行重构，结果如图 8 所示。从图中看出表面污染碳已被去除，HfO<sub>2</sub> 厚度约为 3 nm，SiO<sub>2</sub> 厚度约为 1.5 nm，厚度结果可能更符合实际结果。

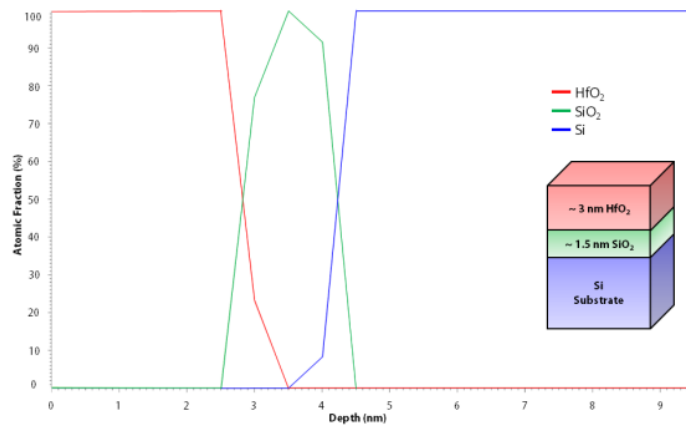


图 8 1# 样品清洁后 MEM 重构得到的深度剖析结果

## 2# 样品结果

2# 样品相较 1# 样品较为复杂，一方面因为层数较多，另一方面则因为有两个同样的  $\text{SiO}_2$  层。同样的物质在 XPS 谱峰中峰位是相同的，这无疑增加了难度，那么 MEM 能否将它们区分开呢？

2# 样品也分别在清洁前后进行了 ARXPS 测试。清洁前 ARXPS 测试下的 Si 2p 图谱如图 9 所示，从图中可看出， $\text{SiO}_2$  组分明显较强。随角度增大，Si 2p 的信号强度在减弱，从归一图来看，70° 角度时， $\text{SiO}_2$  为主要组分，单质 Si 峰较弱，说明随角度增大， $\text{SiO}_2$  组分在增加。但从 ARXPS 结果难以说明  $\text{SiO}_2$  的不同层级关系。

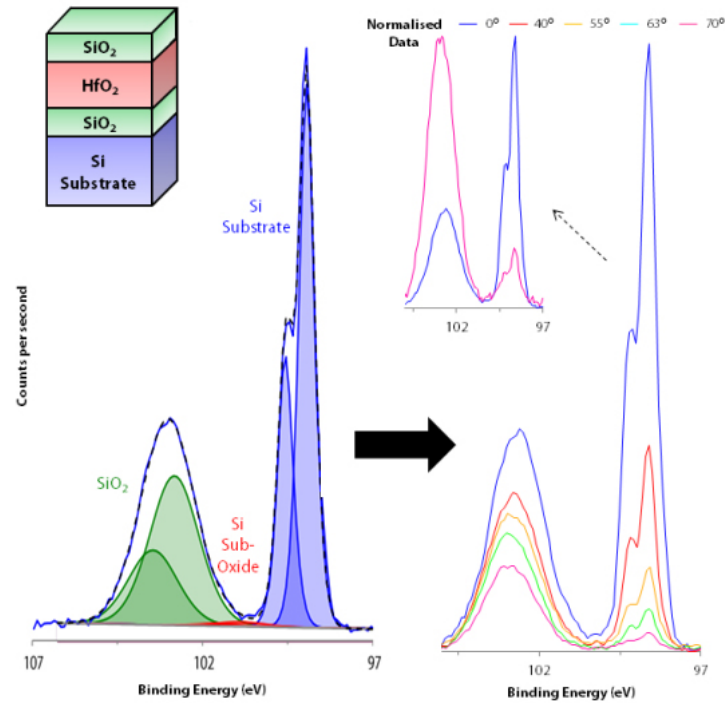


图 9 2# ARXPS 测试后的 Si 2p 窄谱：左图为 0° 时 Si 2p 的拟合结果；右图为不同角度测得的 Si 2p 窄谱（插图将 0° 与 70° 谱图做了归一化处理）

图 10 是 MEM 解构得到的深度剖析曲线，MEM 明确区分了两个相同的  $\text{SiO}_2$  层，结果显示表面有约 1 nm 的污染碳层，约 1 nm 的  $\text{SiO}_2$  层，约 3 nm 的  $\text{HfO}_2$  层，约 1.5 nm 的  $\text{SiO}_2$  层，以及 Si 基底。表面污染的影响对结果的影响很大，因为 ARXPS 实验在各个角度都可以覆盖最外层，但只有小角度时才能探测到较深层，因此去除表面污染可以增加深层次的信息，会使得结果更加准确。

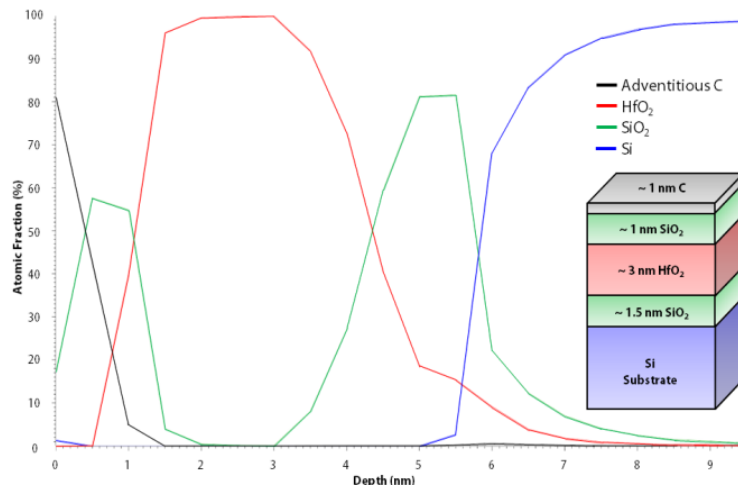


图 10 2# 样品 MEM 重构得到的深度剖析结果

样品同样使用了 5kV 团簇模式对表面进行了清洁。之后重复 ARXPS 实验并通过 MEM 进行解构，结果如图 11 所示。从结果来看，表面污染碳已被去除，同时表面 SiO<sub>2</sub> 的含量相较刻蚀前有所增加，结果可能更符合真实情况。

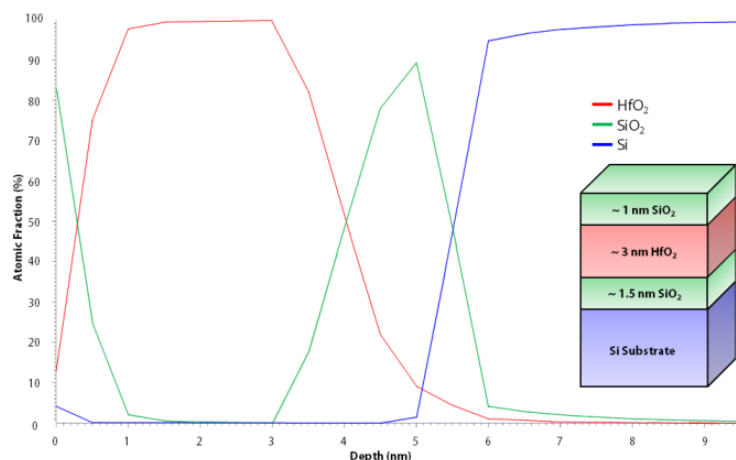


图 11 2# 样品清洁后 MEM 重构得到的深度剖析结果

## ■ 结论

XPS 的分析深度为表面 10 nm 左右，通过 ARXPS 可以将分析深度降低到 1~3 nm。但 ARXPS 结果的分析是困难的，MEM 可以成功对谱图结果进行重构，实现对 ARXPS 的分析。表面污染对 ARXPS 影响较大，通过 Minibeam VI 型团簇离子枪可以对表面污染进行去除，改善 MEM 分析的结果。MEM 配合 ARXPS 可以作为一种标准的分析方法，来分析表面 10 nm 内的元素深度构成。

### 参考文献

- [1] G. C. Smith, A. K. Livesey, Surface and Interface Analysis, 1992, 19, 175-180.
- [2] K. Macak, Surface and Interface Analysis, 2011, 43, 1581-1604.
- [3] T. Conard et al., Journal of Vacuum Science and Technology A, 2012, 30, 031509.

### 致谢

相关样品数据表征结果由岛津 kratos 公司提供，在此向 kratos 公司同事表示感谢。

岛津应用云

