

ГОУВПО «Воронежский государственный технический университет»

С.А. Акулинин С.А. Минаков

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

Утверждено Редакционно-издательским советом
университета в качестве учебного пособия

Воронеж 2006

Акулинин С.А. Электрофизические методы контроля технологических процессов в микроэлектронике и нанoeлектронике: учеб. пособие/ С.А. Акулинин, С.А. Минаков. Воронеж: ГОУВПО «Воронежский государственный технический университет», 2006. 133 с.

В учебном пособии излагаются физические принципы различных методов анализа электронного строения атомов, молекул, твердых тел.

Учебное пособие соответствует требованиям Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования по направлению 210100 «Электроника и микроэлектроника», специальности 210107 «Электронное машиностроение», дисциплине «Технические устройства контроля технологических процессов в оборудовании электронной промышленности»

Учебное пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальности 210107 «Электронное машиностроение», при изучении курса «Технические устройства контроля технологических процессов в оборудовании электронной промышленности».

Учебное пособие подготовлено в электронном виде в текстовом редакторе MS Word-2003 и содержится в файле Контроль техпроцессов.doc.

Табл. 4. Ил. 80.

Научный редактор д-р техн. наук, проф. О.Н. Чопоров

Рецензенты: кафедра физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета (зав. кафедрой д-р физ.-мат. наук, проф. Е.Н. Бормонтов); канд. техн. наук, доц. Е.В. Бордаков

© Акулинин С.А., Минаков С.А., 2006

© Оформление. ГОУВПО «Воронежский государственный технический университет», 2006

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	Ошибка! Закладка не определена.
1. Дифракция медленных электронов	7
1.1. Эксперимент Дэвиссона и Джермера.....	8
1.2. Чего не объясняет волновая теория	10
1.3. Рассеяние медленных электронов: вторичная электронная эмиссия	12
1.4. Волновые свойства микрочастиц. Дифракция электронов.....	14
2. Метод ЭСХА.....	22
2.1. Основные принципы метода ЭСХА.....	22
2.2. Фотоэффект в методе ЭСХА и в рентгеновской абсорбционной спектроскопии.....	25
2.3. Оже-электроны и рентгеновские кванты.....	28
2.4. Вычисление энергии связи на основе данных, полученных методом ЭСХА.....	29
2.5. Модификация диаграммы уровней, связанная с наличием двойных слоев и электрических полей	32
2.6. Собственные ширины уровней и расстояния между ними	34
2.7. Исследования поверхности методом ЭСХА	37
Рис. 2.15. Электронные линии углерода и брома	39
3. Метод Оже-спектроскопии	40
3.1 Физические основы метода Оже-электронной спектроскопии.....	40
3.2. Аппаратура и методика измерений Оже-спектра.....	52
3.3. Методика подготовки образцов.....	54

3.4. Качественный и количественный анализ	56
3.4.1. Методика эксперимента	60
3.4.2. Описание экспериментальной установки	60
3.4.3. Растровая Оже-электронная спектроскопия.....	66
3.4.4. Применение Оже-спектроскопии	67
4. Вторично-ионная масс-спектрометрия	68
4.1. Взаимодействие ионов с веществом	68
4.2. Вторично-ионная эмиссия.....	71
4.3. Оборудование ВИМС.	74
4.3.1. Принцип действия установок.....	75
4.3.2. Порог чувствительности.....	78
4.3.3. Анализ следов элементов	81
4.3.4. Ионное изображение.....	84
4.3.5. Требования к первичному ионному пучку	85
4.4. Масс-спектрометрический анализ нейтральных распыленных	86
частиц	86
4.5. Количественный анализ.....	87
4.6. Глубинные профили концентрации элементов.....	90
4.6.1. Приборные факторы, влияющие на разрешение по глубине при измерении профилей концентрации.....	92
4.6.2. Влияние ионно-матричных эффектов на разрешение по глубине при измерении профилей концентрации.....	94

4.7. Применение.....	95
4.7.1. Исследование поверхности	95
4.7.2. Глубинные профили концентрации	96
4.7.3. Распределение частиц по поверхности, микроанализ и объемный анализ.....	97
5. Инфракрасная Фурье-спектрометрия.....	98
5.1. Принцип метода	98
5.2. Диапазон измеряемых значений толщины эпитаксиального слоя	102
5.3. Погрешность измерения	103
6. Эллипсометрия.	103
6.1.Эллипсометрический метод измерения толщины пленок.	103
7. Инфракрасная интерференция.....	Ошибка! Закладка не определена.
7.1. Физические основы метода.....	113
7.2. Выбор спектрального диапазона и требования к.....	115
параметрам подложки.....	115
7.3. Диапазон измеряемых толщин	117
7.4. Интерференция в видимой области спектра	118
7.5. Инфракрасная Фурье-спектрометрия.....	118
7.6. Принцип метода	118
7.7. Диапазон измеряемых значений толщины эпитаксиального слоя	121
7.8. Погрешность измерения	122
7.9. Измерение отклонения от плоскостности и контроль	123

рельефа поверхности полупроводниковых пластин и структур	123
7.9.1. Отклонение от плоскостности и методы его измерения.....	123
7.9.2. Аппаратура для измерений отклонений от плоскостности	127
7.9.3. Погрешность измерения отклонения от плоскостности	130
7.9.4. Аппаратура для контроля рельефа полупроводниковых	131
пластин и структур.....	131
Заключение.....	132
Библиографический список.....	133

ВВЕДЕНИЕ

В учебном пособии излагаются физические принципы различных методов анализа электронного строения атомов, молекул, твердых тел. Эти методы были разработаны в физических лабораториях, занимающихся фундаментальными исследованиями, и в настоящее время широко применяются при разработке и контроле технологических процессов микроэлектроники. Некоторые устройства, основанные на методах анализа состояния поверхности, встраиваются непосредственно в технологическое оборудование и осуществляют контроль параметров полупроводниковых структур *in situ*. Изучение этих методов и особенностей их практической реализации будет способствовать их внедрению в разрабатываемое специалистами технологическое и научное оборудование.

1. Дифракция медленных электронов

Триумфальное шествие волновой теории вещества началось после экспериментов по рассеянию медленных электронов (с энергиями <100 эВ) на поверхности монокристалла, начиная с работы Дэвиссона и Джермера. Полагают, что в этих экспериментах у электронов наблюдались волновые свойства – а именно, явление дифракции.

Какое происхождение волновых свойств у электронов? Согласно гипотезе де Бройля, с частицей, которая имеет массу m и движется (нерелятивистский случай) со скоростью v , неразрывно связана волна, длина которой λ есть

$$\lambda = h/mv, \quad (1.1)$$

где h – постоянная Планка. Физический смысл волн де Бройля до сих пор не ясен, их приемлемая физическая модель отсутствует, а очевидная проблема сингулярности для случая, когда частица покоится – даже не обсуждается. Кроме того, в разных системах отсчёта скорость частицы различна; следовательно, различна и её длина волны (1.1). Но тогда, при анализе рассеяния электронов на щели, не избежать противоречия с принципом относительности: “А если заставить щель двигаться на электрон? Ведь принцип относительности этого не запрещает. А в этом случае длина волны станет равной бесконечности, и дифракции происходить не будет”.

Несмотря на этот ряд нерешённых теоретических проблем, связанных с волнами де Бройля, мало кто из современных физиков сомневается в их физической реальности, поскольку, якобы, имеет место их дифракция. Но при знакомстве с оригинальными работами обнаруживается, что, для интерпретации полученных картин рассеяния медленных электронов в терминах дифракции, требуется закрывать глаза на целый ряд “странностей”. Между тем, эти “странности” находят простое объяснение, по крайней мере, качественное, в рамках другого подхода – отнюдь не в духе волновой теории.

1.1. Эксперимент Дэвиссона и Джермера

Схема эксперимента была, вкратце, такова. Слаботочный пучок термоэмиссионных электронов направлялся нормально на поверхность среза монокристалла никеля. Монокристалл можно было поворачивать вокруг линии падения пучка, детектор же рассеянных электронов позволял проводить их селекцию по углу рассеяния. Таким образом, имелась возможность сканировать, по отношению к монокристаллу, почти всю заднюю полусферу рассеяния – не затенённую электронной пушкой. Детектор настраивался так, чтобы отсекались электроны с малой энергией и регистрировались только те, которые испытали упругое или почти-упругое рассеяние. Выводы о картинах рассеяния делались на основе величины тока с детектора в зависимости от трёх параметров: энергии падавших электронов и двух углов, определявших направления рассеяния. Следует также обрисовать некоторые важные для нас особенности строения мишени. Никель, как известно, имеет гранецентрированную кубическую решётку. При этом элементарной ячейкой кристалла является куб, содержащий 14 атомов: восемь в вершинах куба и шесть в центрах его граней. Срез монокристалла был выполнен по плоскости $\{111\}$, т.е. ортогонально большой диагонали куба. Плоскость $\{111\}$ имеет плотнейшую упаковку атомов, расположенных в вершинах смежных

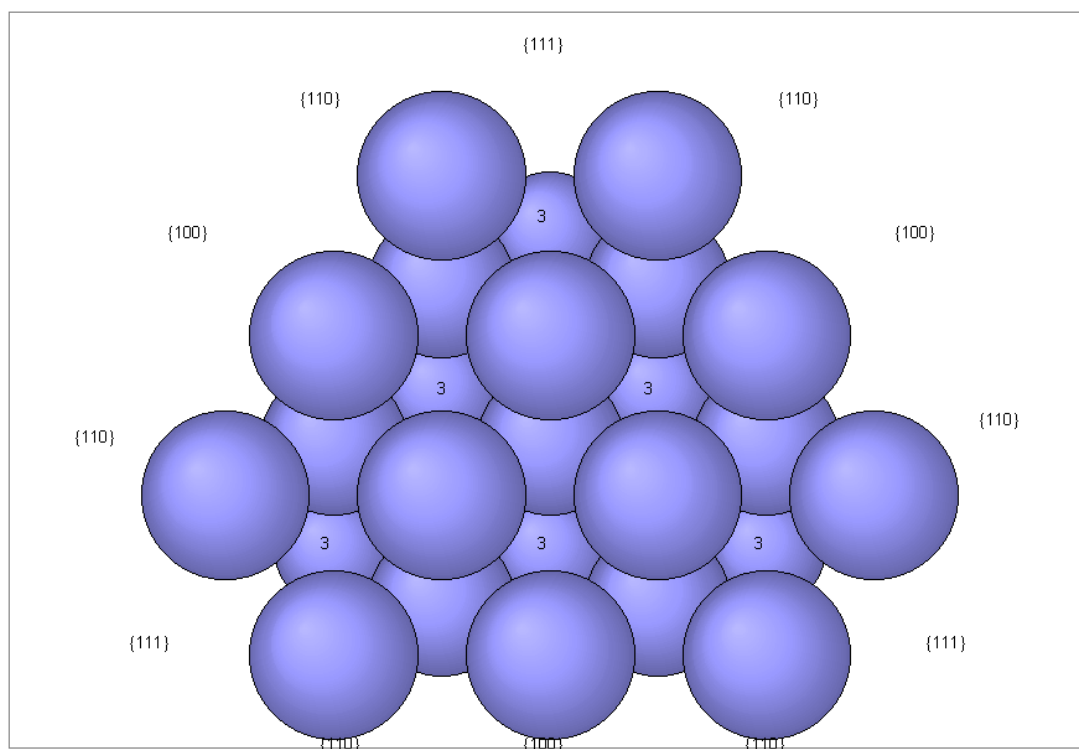


Рис 1.1

равносторонних треугольников. Схематическую картину атомов, какой она видится при прямом взгляде на поверхность идеального среза $\{111\}$, мы позаимствовали из [1] (см. рис.1.1). Цифрами 3 помечены атомы третьего слоя; атомы четвёртого слоя расположены точно за атомами первого слоя. Налицо осевая симметрия третьего порядка: при повороте монокристалла по азимуту на угол, кратный 120° , компоновка атомов в точности повторяется. Азимутальная симметрия третьего порядка наблюдалась и в картинах рассе-

яния. Воспроизведём схематически ключевые графики (см. рис.1.2). Показаны две системы пиков – для двух резонансных ускоряющих напряжений и соответствующих им углов рассеяния (между линией падения электронов и направлением на детектор). Два графика размещены на одной диаграмме для удобства сопоставления, их постоянные составляющие в действительности одинаковы. Резонансные пики на этих графиках интерпретируются как результаты брэгговского отражения от систем параллельных атомных плоскостей, которые наклонены к поверхности среза. Судя по данным о компоновке атомов в монокристалле никеля, среди полного набора его атомных плоскостей, наклонённых к поверхности среза $\{111\}$, есть системы параллельных плоскостей, во-первых, с углами наклона 26.5° (в направлениях 111, см. рис.1), и, во-вторых, с углами наклона 21.8° (в направлениях 100). Соответствующие отражения – на удвоенные углы наклона – должны давать углы рассеяния, почти совпадающие с приведёнными на рис. 1.2. Кроме того, расстояния между плоскостями в вышеназванных системах таковы, что резонансные длины волн (1,5 Ангстрем), рассчитанные для первых порядков брэгговского отражения, с точностью до нескольких процентов совпадают с длинами волн де Бройля при соответствующих ускоряющих напряжениях. Отсюда делается вывод о том, что рассеяние медленных электронов хорошо объясняется в терминах дифракции волн де Бройля – аналогично тому, как объясняется дифракция рентгеновского излучения с теми же длинами волн. Однако, этот вывод основан на далеко не полной картине происходящего.

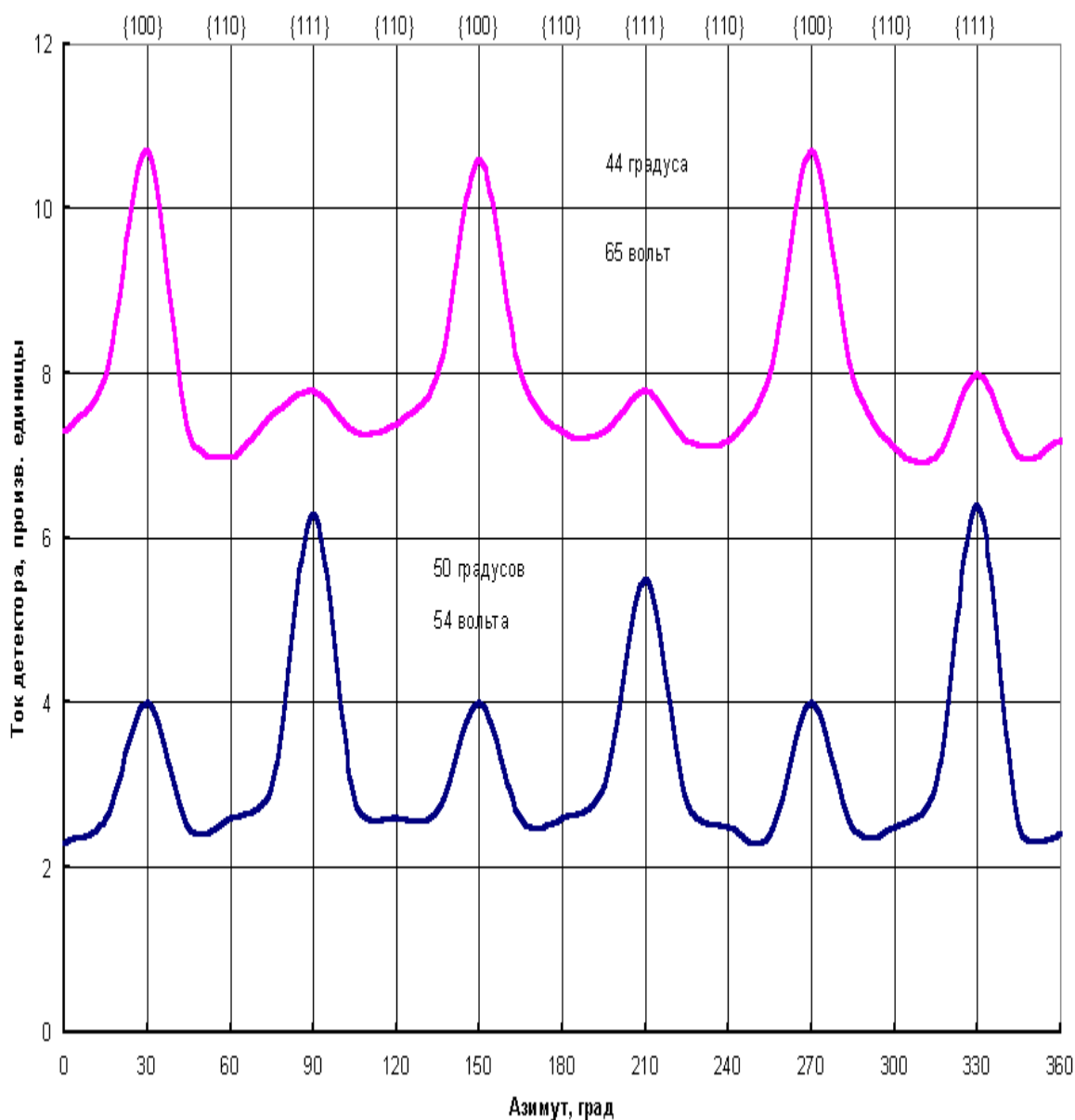


Рис.1.2

1.2. Чего не объясняет волновая теория

Как отмечалось выше, рассеяние медленных электронов описывают в терминах брэгговского отражения, которое подразумевает объёмное взаимодействие волн с трёхмерной атомной решёткой. Однако, имеются свидетельства о том, что это рассеяние обусловлено не объёмным, а поверхностным взаимодействием. Перечислим самые, на наш взгляд, показательные:

1. При уменьшении скорости падающих электронов должна уменьшаться их глубина проникновения в кристалл, и, соответственно, должен уменьшаться эффективный рассеивающий объём кристалла, т.е. должна уменьшаться резкость дифракционных пучков. “Опыт этого, однако, не показывает... наблюдение дифракции в низких вольтах, как раз наоборот, чрезвычайно облегчается, и при малых энергиях оказывается возможным получение наиболее резких пучков”.

2. Допущение разумного коэффициента поглощения потока электронов при углублении в кристалл “даёт, что количество электронов, рассеянных даже вторым атомным слоем кристалла, должно быть... меньше количества рассеянных первым слоем”, как минимум, на порядок. “При этом делается непонятным само возникновение резких максимумов”.

3. “Нанесение на рассеивающий кристалл плёнки другого металла в два атомных слоя всегда вызывает практически полное исчезновение первоначальной картины”. Этот факт, казалось бы, прямо указывает число поверхностных атомных слоёв, ответственных за обратное рассеяние медленных электронов, что, фактически, отрицает концепцию рассеяния на объёмной решётке.

Изложив эти факты в пользу поверхностного взаимодействия, С.Г.Калашников предположил, что рассеяние медленных электронов происходит в результате их зеркального отражения от поверхностных кусочков атомных плоскостей; в случае с монокристаллом никеля – от боковых граней тетраэдров, образованными атомами первого и второго слоёв. В рамках этой модели, однако, трудно объяснить, почему рассеяние имеет резонансы в зависимости от энергии падающих электронов, а также почему отражения при различных резонансных энергиях происходят в различных направлениях. К тому же непонятно, каким образом отражение от боковых граней поверхностных тетраэдров может породить возвратный пучок рассеяния, на который приходится подавляющая часть всех рассеянных электронов. Кстати, происхождение возвратного пучка непонятно и в рамках волнового подхода. Если считать возвратный пучок результатом брэгговского отражения от атомных плоскостей, параллельных поверхности среза, то усиливающая интерференция должна иметь место лишь для выделенных энергий электронов, и, соответственно, интенсивность возвратного пучка должна представлять собой набор резонансов. Но этого, судя по диаграммам рассеяния, не наблюдается.

Кроме того, если считать, что электроны обладают волновыми свойствами, то непонятны ещё два различия между свойствами дифракционных пиков электронных и рентгеновских волн. Электронные пики, по сравнению с рентгеновскими пиками для тех же длин волн, имеют существенно большую угловую ширину и много большую энергетическую ширину. Делавшиеся попытки объяснения этих различий оказались уязвимы для критики. Так, в качестве энергетически уширяющего фактора назывались тепловые колебания кристаллической решётки – как будто этот фактор воздействует лишь на электронные волны, но не воздействует на волны рентгеновские.

Учитывая вышеизложенное, можно видеть, что в рамках волнового подхода не объясняется целый ряд особенностей рассеяния медленных электронов. О каком же “блестящем подтверждении” волновой теории может идти речь. Результаты Дэвиссона и Джермера (рис.1.2), по-видимому, являются частным случаем явления, хорошо известного специалистам по низковольтной электронографии: “С изменением энергии падающих электронов дифракционные картины появляются и исчезают, сменяя друг друга. С увели-

чением энергии, например, вначале на общем фоне появляются слабые симметрично расположенные пятна-рефлексы, которые разгораются до максимальной яркости, а затем их яркость ослабевает, и рефлексы исчезают на ярком фоне. При дальнейшем увеличении энергии появляются рефлексы в других позициях и также проходят через максимум яркости при определённой энергии” [5]. Но не менее хорошо известно, что эти сменяющие друг друга дифракционные картины, как правило, не согласуются с предсказаниями волновой теории. Некоторые пики, которые должны наблюдаться в согласии с этой теорией, отсутствуют вовсе, а, кроме того, всегда наблюдаются избыточные пики [6-8], которым приписывают дробные (!) порядки дифракции. Это означает полный отказ от концепции брэгговского отражения, на которой основана теория дифракции “электронных волн”.

1.3. Рассеяние медленных электронов: вторичная электронная эмиссия

Итак, совокупности резонансных пиков при рассеянии медленных электронов и рентгеновских лучей с теми же длинами волн, вообще говоря, существенно отличаются друг от друга. Проще всего допустить, что различны механизмы взаимодействия с мишенью у первичных пучков – электронного и рентгеновского. Вспомним, что при бомбардировке поверхности медленными электронами происходит вторичная электронная эмиссия – результат неволнового взаимодействия падающих электронов с мишенью. Возможно ли объяснить резонансы рассеяния медленных электронов на основе этого неволнового взаимодействия? Мы считаем - возможно; кратко обсудим это. Заметим: в рамках вторично-эмиссионного подхода, электронограммы свидетельствуют не о тех же деталях структуры мишени, о которых свидетельствуют рентгенограммы. Если рентгенограммы говорят, действительно, о компоновке атомов в кристалле, то электронограммы, как мы полагаем, говорят о компоновке атомарных электронов – энергии связи которых сравнимы с энергией падающих электронов. При энергиях в несколько десятков электронвольт падающие электроны должны наиболее эффективно взаимодействовать не с электронами внешних (оптических) или самых внутренних (рентгеновских) оболочек, а с электронами промежуточных оболочек, энергии связи которых соответствуют диапазону вакуумного ультрафиолета. При неупругом ударе по атомарному электрону возможны два главных сценария. Если не происходит резонансного выбивания электрона из атома, то поглощённая энергия диссипируется тем или иным способом. Если же резонансное выбивание электрона происходит, то этот электрон с большой долей вероятности даёт вклад в резонанс вторичной электронной эмиссии. Кратко рассмотрим, насколько вторично-эмиссионный подход согласуется с особенностями рассеяния медленных электронов. Прежде всего, в рамках этого подхода ускоряющие напряжения, при которых наблюдаются резонансы, должны соответствовать системе энергетических уровней электронов в атомах мишени. Подтверждается ли это при рассеянии медленных электронов? К сожалению, до сих пор практически отсутствуют данные об энергетических

уровнях электронов с промежуточных оболочек неионизированных атомов – из-за технических трудностей, с которыми сталкивается спектроскопия вакуумного ультрафиолета. При таком положении дел, наличие искомого соответствия, конечно, не подтверждается – но и не опровергается. Далее, что касается вопроса о том, почему резонансы рассеяния медленных электронов имеют характерные выделенные направления, то обратим внимание на следующее. В монокристаллах не только упорядочено расположение атомов, но и, более того – упорядочена их ориентация: в идеальном кристалле атомы ориентированы одинаково. Уточним, что речь идёт об ориентации не “спинов”, а именно атомов. Смысл, который мы вкладываем в понятие “ориентация атома”, основан на предположении о том, что атомарные электроны не находятся в орбитальном вращении вокруг ядра, а пребывают в “частотных гнёздах”, пространственная компоновка которых в атоме, по крайней мере, для заполненных оболочек, довольно жёстко задана. При этом “одинаковая ориентация атомов” означает, что у них сонаправлены радиус-векторы, соединяющие центры атомов с центрами одинаковых “частотных гнёзд”. Логично допустить, что именно с этими радиус-векторами связаны направления вылета резонансно выбиваемых электронов. Для случая монокристалла-мишени это объясняло бы, почему резонансно выбиваемые электроны вылетают в выделенных направлениях. Если верно вышеизложенное, то низковольтная электронография – это уникальный способ исследования пространственно-энергетической структуры промежуточных электронных оболочек. Наконец, остановимся на вопросе о большой энергетической ширине резонансов при рассеянии медленных электронов. Поверхность среза монокристалла практически невозможно сделать идеально плоской, как это показано на рис.1.1. В реальности лишь часть поверхности образована атомами первой плоскости; остальная её часть образована атомами следующих плоскостей, в лучшем случае – только второй. Поскольку избыточные электроны, как известно, концентрируются на выдающихся участках поверхности, то, на микроуровне, поверхность среза монокристалла отнюдь не является эквипотенциальной. Соответственно, величина поверхностного потенциального барьера (работа выхода) различна на “пригорках” и на “долинах”, причём справочные значения работы выхода приводятся, конечно же, для “пригорков”, где потенциальный барьер минимален. Теперь заметим, что падающие электроны проникают сквозь поверхность и на “пригорках”, и на “долинах”. Поэтому, даже если падающие электроны строго монокинетичны, то при проникновении в кристалл они приобретают разброс по энергиям, соответствующий разбросу величины потенциального барьера. Отсюда прямо проистекает разброс энергий неупругих ударов по атомарным электронам, а, значит, и энергетическое уширение резонансных пиков рассеяния; причём, их результирующая ширина в 11 электронвольт, которую обнаружили Дэвиссон и Джермер, не представляется нам чрезмерной.

Итак, вторично-эмиссионный подход объясняет, по крайней мере, качественно, те особенности рассеяния медленных электронов, которые остаются необъяснёнными в рамках волнового подхода. В самом деле:

1. Вторично-эмиссионный подход находится в согласии с фактами, однозначно говорящими о том, что взаимодействие падающих электронов с мишенью является поверхностным – а не объёмным, как требует волновая теория.

2. В рамках вторично-эмиссионного подхода, электронограммы свидетельствуют о пространственно-энергетической структуре промежуточных электронных оболочек в атомах – а не о компоновке атомов в кристалле, о которой свидетельствуют рентгенограммы. Поэтому легко объясняется, почему картины рассеяния электронов и рентгеновского излучения – при, казалось бы, одинаковых условиях дифракции – существенно отличаются друг от друга.

3. Вторично-эмиссионный подход даёт разумное объяснение большому энергетическому уширению пиков рассеяния медленных электронов, по сравнению с пиками рассеяния рентгеновского излучения. Источник этого уширения – разброс величины потенциального барьера на поверхности мишени. Следует обратить внимание: этот фактор, действительно, должен воздействовать на электроны, но не должен – на рентгеновское излучение.

1.4. Волновые свойства микрочастиц. Дифракция электронов

В 1923 году произошло примечательное событие, которое в значительной степени ускорило развитие квантовой физики. Французский физик Л. де Бройль выдвинул гипотезу об *универсальности корпускулярно-волнового дуализма*. Де Бройль утверждал, что не только фотоны, но и электроны и любые другие частицы материи наряду с корпускулярными обладают также и волновыми свойствами. Согласно де Бройлю, с каждым микрообъектом связаны, с одной стороны, *корпускулярные характеристики* – энергия E и импульс p , а с другой стороны, *волновые характеристики* – частота ν и длина волны λ . Корпускулярные и волновые характеристики микрообъектов связаны такими же количественными соотношениями, как и у фотона:

$$E = h\nu, p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}.$$

Гипотеза де Бройля постулировала эти соотношения для всех микрочастиц, в том числе и для таких, которые обладают массой m . Любой частице, обладающей импульсом, сопоставлялся волновой процесс с длиной волны $\lambda = h / p$. Для частиц, имеющих массу,

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h\sqrt{1 - v^2/c^2}}{m}.$$

В нерелятивистском приближении ($v \ll c$)

$$\lambda = \frac{h}{mv}.$$

Гипотеза де Бройля основывалась на соображениях симметрии свойств материи и не имела в то время опытного подтверждения. Но она явилась мощным революционным толчком к развитию новых представлений о природе материальных объектов. В течение нескольких лет целый ряд выдающихся физиков XX века – [В. Гейзенберг](#), [Э. Шредингер](#), [П. Дирак](#), [Н. Бор](#) и другие – разработали теоретические основы новой науки, которая была названа *квантовой механикой*.

Первое экспериментальное подтверждение гипотезы де Бройля было получено в 1927 году американскими физиками [К. Девиссоном](#) и Л. Джермером. Они обнаружили, что пучок электронов, рассеивающийся на кристалле никеля, дает отчетливую дифракционную картину, подобную той, которая возникает при рассеянии на кристалле коротковолнового рентгеновского излучения. В этих экспериментах кристалл играл роль естественной дифракционной решетки. По положению дифракционных максимумов была определена длина волны электронного пучка, которая оказалась в полном соответствии с формулой де Бройля. В следующем 1928 году английский физик [Дж. Томсон](#) (сын [Дж. Томсона](#), открывшего за 30 лет до этого [электрон](#)) получил новое подтверждение гипотезы де Бройля. В своих экспериментах Томсон наблюдал дифракционную картину, возникающую при прохождении пучка электронов через тонкую поликристаллическую фольгу из золота.

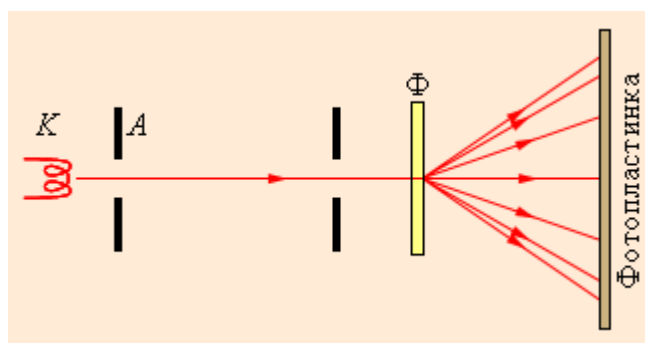


Рис.1. 3

Упрощенная схема опытов Дж. Томсона по дифракции электронов. K – накаливаемый катод, A – анод, Φ – фольга из золота.

На установленной за фольгой фотопластинке отчетливо наблюдались концентрические светлые и темные кольца, радиусы которых изменялись с изменением скорости электронов (т. е. длины волны) согласно де Бройлю (рис. 4).

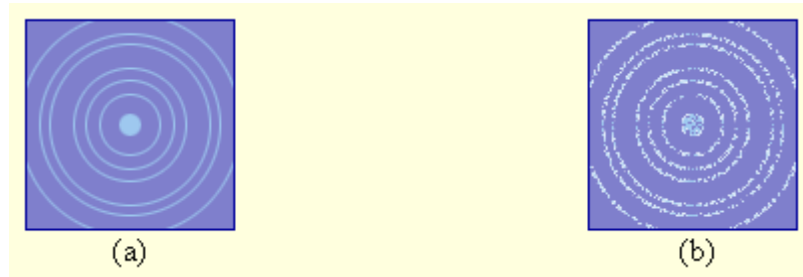


Рис.1. 4

Картина дифракции электронов на поликристаллическом образце при длительной экспозиции (а) и при короткой экспозиции (б). В случае (б) видны точки попадания отдельных электронов на фотопластинку.

В последующие годы опыт Дж. Томсона был многократно повторен с неизменным результатом, в том числе при условиях, когда поток электронов был настолько слабым, что через прибор одновременно могла проходить только одна частица ([В. А. Фабрикант](#), 1948 г.). Таким образом, было экспериментально доказано, что волновые свойства присущи не только большой совокупности электронов, но и каждому электрону в отдельности.

Впоследствии дифракционные явления были обнаружены также для нейтронов, протонов, атомных и молекулярных пучков. Экспериментальное доказательство наличия волновых свойств микрочастиц привело к выводу о том, что это универсальное явление природы, общее свойство материи. Следовательно, волновые свойства должны быть присущи и макроскопическим телам. Однако вследствие большой массы макроскопических тел их волновые свойства не могут быть обнаружены экспериментально. Например, пылинке массой 10^{-9} г, движущийся со скоростью 0,5 м/с соответствует волна де Бройля с длиной волны порядка 10^{-21} м, т. е. приблизительно на 11 порядков меньше размеров атомов. Такая длина волны лежит за пределами доступной наблюдению области. Этот пример показывает, что макроскопические тела могут проявлять только корпускулярные свойства.

Рассмотрим еще один пример. Длина волны де Бройля для электрона, ускоренного разностью потенциалов $U = 100$ В, может быть найдена по формуле

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meU}}$$

Это нерелятивистский случай, т. к. кинетическая энергия электрона $eU = 100$ эВ много меньше энергии покоя $mc^2 \approx 0,5$ МэВ. Расчет дает значение $\lambda \approx 0,1$ нм, т. е. длина волны как раз оказывается порядка размеров атома. Для таких электронов кристаллическое вещество является хорошей дифракционной решеткой. Именно такие малоэнергичные электроны дают отчетливую дифракционную картину в опытах по дифракции электронов. В то же время такой электрон, испытавший дифракционное рассеяние на кристалле как волна, взаимодействует с атомами фотопластинки как частица, вызывая почернение фотоэмульсии в какой-то определенной точке (рис. 1.4). Таким образом, подтвержденная экспериментально гипотеза де Бройля о [корпуску-](#)

лярно-волновом дуализме коренным образом изменила представления о свойствах микрообъектов.

Всем микрообъектам присущи и волновые, и корпускулярные свойства, однако, они не являются ни волной, ни частицей в классическом понимании. Разные свойства микрообъектов не проявляются одновременно, они дополняют друг друга, только их совокупность характеризует микрообъект полностью. В этом заключается сформулированный знаменитым датским физиком Н. Бором принцип дополнительности. Можно условно сказать, что микрообъекты распространяются как волны, а обмениваются энергией как частицы.

С точки зрения волновой теории, максимумы в картине дифракции электронов соответствуют наибольшей интенсивности волн де Бройля. В области максимумов, зарегистрированных на фотопластинке, попадает большое число электронов. Но процесс попадания электронов в различные места на фотопластинке не индивидуален. Принципиально невозможно предсказать, куда попадет очередной электрон после рассеяния, существует лишь определенная вероятность попадания электрона в то или иное место. Таким образом, описание состояния микрообъекта и его поведения может быть дано только на основе понятия вероятности. Необходимость вероятностного подхода к описанию микрообъектов является важнейшей особенностью квантовой теории. В квантовой механике для характеристики состояний объектов в микромире вводится понятие *волновой функции Ψ (пси-функции)*. **Квадрат модуля волновой функции $|\Psi|^2$ пропорционален вероятности нахождения микрочастицы в единичном объеме пространства.** Конкретный вид волновой функции определяется внешними условиями, в которых находится микрочастица. Математический аппарат квантовой механики позволяет находить волновую функцию частицы, находящейся в заданных силовых полях. Безграничная монохроматическая волна де Бройля есть волновая функция свободной частицы, на которую не действуют никакие силовые поля.

Дифракционные явления проявляются наиболее отчетливо, когда размеры препятствия, на котором происходит дифракция волн, соизмеримы с длиной волны. Это относится к волнам любой физической природы и, в частности, к электронным волнам. Для волн де Бройля естественной дифракционной решеткой является упорядоченная структура кристалла с пространственным периодом порядка размеров атома (приблизительно 0,1 нм). Препятствие таких размеров (например, отверстие в непрозрачном экране) невозможно создать искусственно, но для уяснения природы волн де Бройля можно ставить мысленные эксперименты.

Рассмотрим, например, дифракцию электронов на одиночной щели ширины D (рис.1.5).

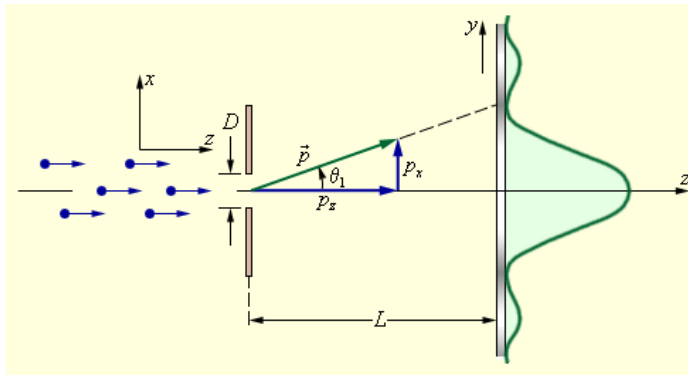


Рис.1. 5
Дифракция электронов на щели. График справа – распределение электронов на фотопластинке.

Более 85 % всех электронов, прошедших через щель, попадут в центральный дифракционный максимум. Угловая полуширина θ_1 этого максимума находится из условия

$$D \sin \theta_1 = \lambda.$$

Это формула волновой теории. С корпускулярной точки зрения можно считать, что при пролете через щель электрон приобретает дополнительный импульс в перпендикулярном направлении. Пренебрегая 15 % электронов, которые попадают на фотопластинку за пределами центрального максимума, можно считать, что максимальное значение p_y поперечного импульса равно

$$p_y = p \sin \theta_1 = \frac{h}{\lambda} \sin \theta_1,$$

где p – модуль полного импульса электрона, равный, согласно де Бройлю, h / λ . Величина p при прохождении электрона через щель не меняется, т. к. остается неизменной длина волны λ . Из этих соотношений следует

$$p_y = \frac{h}{D}.$$

Квантовая механика вкладывает в это простое на вид соотношение, являющееся следствием волновых свойств микрочастицы, чрезвычайно глубокий смысл. Прохождение электронов через щель является экспериментом, в котором y – координата электрона – определяется с точностью $\Delta y = D$. Величину Δy называют **неопределенностью измерения координаты**. В то же время точность определения y – составляющей импульса электрона в момент прохождения через щель – равна p_y или даже больше, если учесть побочные максимумы дифракционной картины. Эту величину называют **неопределенностью проекции импульса** и обозначают Δp_y . Таким образом, величины Δy и Δp_y связаны соотношением

$$\Delta y \cdot \Delta p_y \geq h,$$

которое называется **соотношением неопределенностей Гейзенберга**. Величины Δy и Δp_y нужно понимать в том смысле, что микрочастицы в

принципе не имеют одновременно точного значения координаты и соответствующей проекции импульса. Соотношение неопределенностей не связано с несовершенством применяемых приборов для одновременного измерения координаты и импульса микрочастицы. Оно является проявлением двойственной корпускулярно-волновой природы материальных микрообъектов. Соотношение неопределенностей позволяет оценить, в какой мере можно применять к микрочастицам понятия классической механики. Оно показывает, в частности, что к микрообъектам неприменимо классическое понятие траектории, так как движение по траектории характеризуется в любой момент времени определенными значениями координат и скорости. Принципиально невозможно указать траекторию, по которой двигался какой-то конкретный электрон после прохождения щели и до фотопластинки в рассмотренном мысленном эксперименте. Однако, при определенных условиях соотношение неопределенностей не противоречит классическому описанию движения тел, в том числе и микрочастиц. Например, электронный пучок в кинескопе телевизора при вылете из электронной пушки имеет диаметр D порядка 10^{-3} см. В современном телевизоре ускоряющее напряжение $U \approx 15$ кВ. Легко подсчитать импульс электрона:

$$p = \sqrt{2meU} \approx 6,6 \cdot 10^{-23} \text{ кг} \cdot \text{м/с}.$$

Этот импульс направлен вдоль оси трубки. Из соотношения неопределенностей следует, что электронам при формировании пучка сообщается неконтролируемый импульс Δp , перпендикулярный оси пучка: $\Delta p \approx h / D \approx 6,6 \cdot 10^{-29} \text{ кг} \cdot \text{м/с}$.

Пусть до экрана кинескопа электроны пролетают расстояние $L \approx 0,5$ м. Тогда размытие Δl пятна на экране, обусловленное волновыми свойствами электрона, составит

$$\Delta l \approx \frac{\Delta p}{p} L \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ см}.$$

Поскольку $\Delta l \ll D$, движение электронов в кинескопе телевизора можно рассматривать с помощью законов классической механики. Таким образом, с помощью соотношения неопределенностей можно выяснить, справедливы или нет законы классической физики в тех или иных случаях.

Рассмотрим еще один мысленный эксперимент – дифракцию электронного пучка на двух щелях (рис.1.6). Схема этого эксперимента совпадает со схемой оптического интерференционного [опыта Юнга](#).

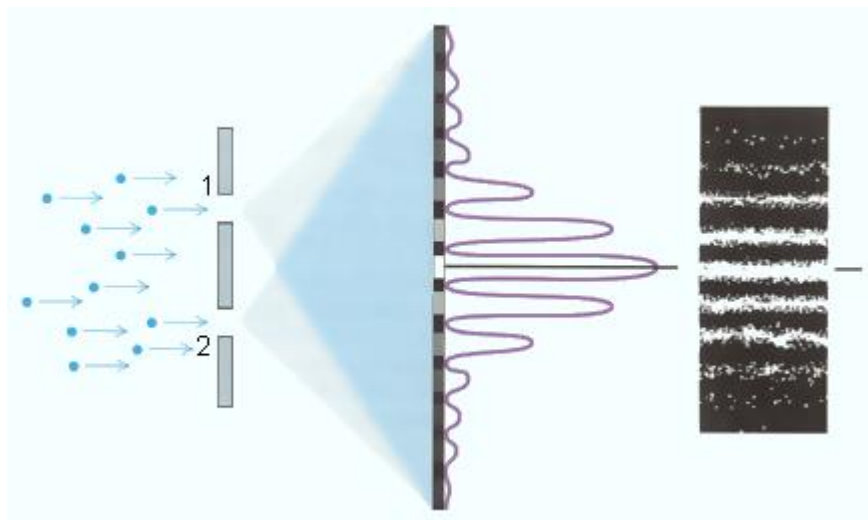


Рис.1..6
Дифракция электронов на двух щелях.

Анализ этого эксперимента позволяет проиллюстрировать логические трудности, возникающие в квантовой теории. Те же проблемы возникают при объяснении оптического опыта Юнга, исходя из концепции фотонов. Если в опыте по наблюдению дифракции электронов на двух щелях закрыть одну из щелей, то интерференционные полосы исчезнут, и фотопластинка зарегистрирует распределение электронов, продифрагировавших на одной щели (рис. 1.5). В этом случае все электроны, долетающие до фотопластинки, проходят через единственную открытую щель. Если же открыты обе щели, то появляются интерференционные полосы, и тогда возникает вопрос, через какую из щелей пролетает тот или иной электрон? Психологически очень трудно смириться с тем, что ответ на этот вопрос может быть только один: электрон пролетает через обе щели. Мы интуитивно представляем себе поток микрочастиц как направленное движение маленьких шариков и применяем для описания этого движения законы классической физики. Но электрон (и любая другая микрочастица) обладает не только корпускулярными, но и волновыми свойствами. Легко представить, как электромагнитная световая волна проходит через две щели в оптическом опыте Юнга, т. к. волна не локализована в пространстве. Но если принять концепцию фотонов, то мы должны признать, что каждый фотон тоже не локализован. Невозможно указать, через какую из щелей пролетел фотон, как невозможно проследить за траекторией движения фотона до фотопластинки и указать точку, в которую он попадет. Опыт показывает, что даже в том случае, когда фотоны пролетают через интерферометр поштучно, интерференционная картина после пролета многих независимых фотонов все равно возникает. Поэтому в квантовой физике делается вывод: фотон интерферирует сам с собой.

Все вышесказанное относится и к опыту по дифракции электронов на двух щелях. Вся совокупность известных экспериментальных фактов может найти объяснение, если принять, что дебройлевская волна каждого отдельно-го электрона проходит одновременно через оба отверстия, в результате чего

и возникает интерференция. Поштучный поток электронов тоже дает интерференцию при длительной экспозиции, т. е. электрон, как и фотон, интерферирует сам с собой.

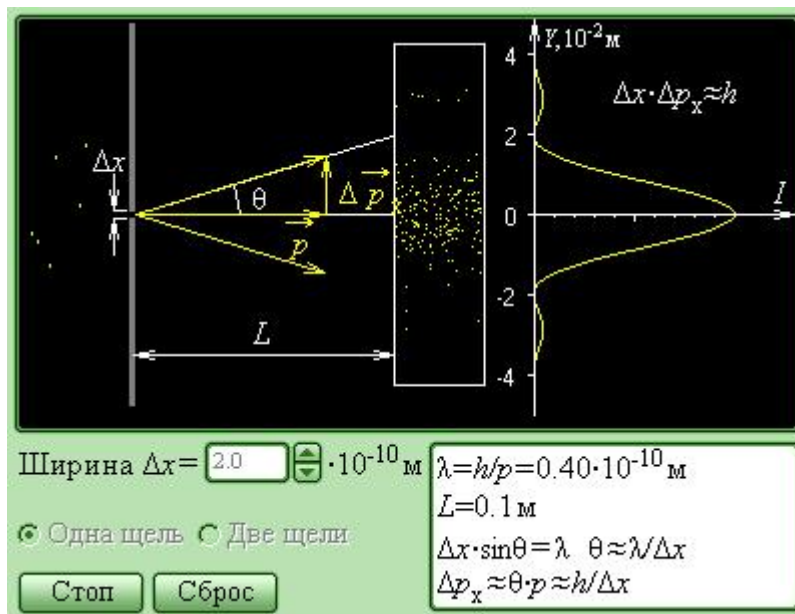


Рис.1.7 Модель. Волновые свойства частиц.

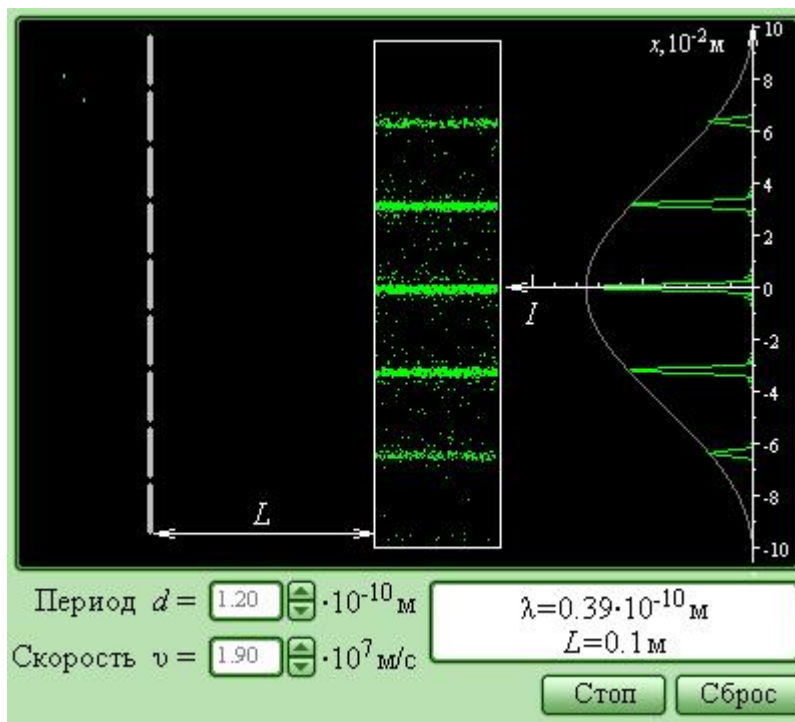


Рис.1.8 Модель. Дифракция электронов.

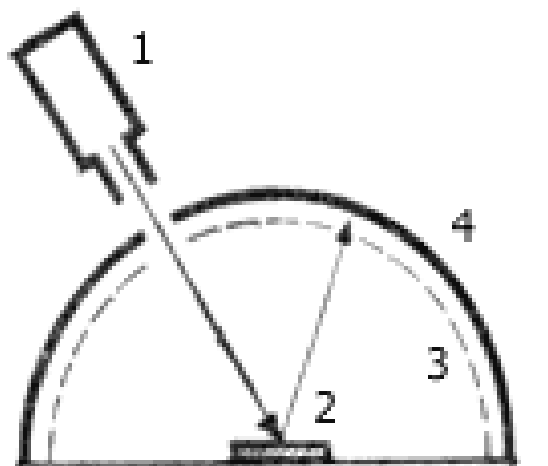


Рис.1.9 Схематическое изображение установки для исследования поверхности методом дифракции медленных электронов (ДМЭ)

1 – источник электронов, 2 – исследуемое вещество, 3 – задерживающие сетки, 4 – люминесцентный экран

Медленные электроны от источника падают на поверхность образца. Основное число упавших электронов остается внутри вещества, однако малая их часть, отраженная от двух-трех приповерхностных слоев, попадает на экран и образует на нем дифракционную картину геометрического расположения атомов в этих слоях. Сетки служат для задерживания таких электронов, которые создают на экране фон и не несут информацию о расположении атомов. Уже в самых первых экспериментах по рассеянию медленных электронов обнаружился целый ряд особенностей, которые до сих пор не имеют даже качественного объяснения в терминах дифракции электронных волн. Напротив, эти особенности находят качественное объяснение, если рассматривать резонансы рассеяния медленных электронов как резонансы вторичной электронной эмиссии. Поэтому мы отдаём предпочтение вторично-эмиссионному подходу, в котором не требуется наделять электроны искусственными волновыми свойствами. Но следует добавить: помимо рассеяния медленных электронов, существуют и другие области эксперимента, где, как полагают, электроны проявляют волновые свойства [13]. Например, это рассеяние быстрых электронов, с энергиями в несколько десятков килоэлектронвольт, на тончайших плёнках или фольгах. Впрочем, мы не удивимся, если окажется, что и там можно обойтись без привлечения “дифракции электронных волн”, а рассмотреть резонансное выбивание электронов из самых глубоких, рентгеновских оболочек.

2. Метод ЭСХА

2.1. Основные принципы метода ЭСХА

Большинство явлений, которые изучаются в физических лабораториях и находят применение в технике, определяются особенностями электронного строения атомов, молекул и твердых тел. Для исследования электронной структуры были разработаны различные спектральные методы, из которых

наибольшую известность получили оптическая, инфракрасная, рамановская и ультрафиолетовая спектроскопии, исследование дисперсии оптического вращения, рентгеновская эмиссионная и абсорбционная спектроскопии, ядерный магнитный резонанс, ядерный квадрупольный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, мессбауэровская спектроскопия, радиоспектроскопия в СВЧ-диапазоне и масс-спектроскопия. В последующих главах книги мы дадим описание разработанного недавно нового спектроскопического метода, обладающего высокой разрешающей способностью, который будем называть сокращенно ЭСХА (электронная спектроскопия для химического анализа). Этот метод основан на анализе (с высоким разрешением) в магнитном или электрическом поле энергий электронов, испускаемых веществом под действием рентгеновского излучения. ЭСХА непосредственно воспроизводит структуру электронных уровней атомов, от внешних до самых глубоких. С помощью метода ЭСХА можно изучать все элементы — от лития до самых тяжелых элементов периодической системы, даже в том случае, когда исследуемый элемент присутствует в образце в смеси с другими элементами или входит в небольшом количестве в состав химического соединения. Электронная спектроскопия характеризуется резкими спектральными линиями и высокой чувствительностью. Точность метода в настоящее время близка к пределу, определяемому собственной шириной атомных уровней. Метод ЭСХА находит применение в различных физических и химических исследованиях, в частности в органической химии, так как метод позволяет легко изучать такие важные для химии легкие элементы, как углерод, азот, кислород и др. Измеряя сдвиги внутренних уровней атомов, непосредственно отражающие изменение химического строения, мы получаем с помощью ЭСХА информацию о характере химической связи в молекулах.

Энергетическое распределение электронов, испускаемых различными элементами под действием рентгеновского излучения, было исследовано рядом авторов в Англии (Робинсон) и во Франции (де Бройль), начиная с середины 10-х до середины 30-х годов нашего столетия. Для анализа распределения электронов по энергиям, применялось однородное магнитное поле и фотографический метод регистрации. Анод рентгеновской трубки, изготовленный, например, из серебра или молибдена, испускает непрерывный спектр и ряд характеристических рентгеновских линий, из которых наиболее интенсивными являются линии \hat{E}_α – дублета. Если такое нефильТРованное и немонохроматизированное излучение направить на фольгу из исследуемого элемента, то фольга будет эмиттировать фотоэлектроны, которые можно зарегистрировать в магнитном спектрометре, используя в качестве детектора фотопластинку. Подобным методом были получены энергетические распределения электронов, которые характеризуются длинными «хвостами» в области малых энергий и резкими краями со стороны высоких энергий. Измеряя положения этих краев, можно определить энергию фотоэлектронов, вылетающих из различных атомных оболочек исследуемого элемента. Зная энергии рентгеновских линий в первичном пучке, можно рассчитать энергии связи электронов на разных оболочках.

Другой метод состоит в том, что рентгеновский пучок пропускают через тонкую фольгу исследуемого вещества и с помощью рентгеновского спектрометра изучают спектр поглощения, в котором также наблюдаются края: их положения соответствуют энергиям, которые необходимы для того, чтобы перебросить электрон с одного из внутренних уровней на первый незанятый внешний уровень атома. Очевидно, что данные, полученные обоими методами, тесно связаны друг с другом, хотя и не идентичны. В настоящее время рентгеновская абсорбционная спектроскопия стала одним из общепризнанных физических методов исследования.

В отличие от абсорбционных спектров, характеризующихся краями поглощения, эмиссионные рентгеновские спектры состоят из отдельных линий, накладывающихся на непрерывный тормозной спектр. Эмиссионные спектры служат одним из источников точной информации о структуре атомных уровней. Следует, однако, помнить, что первичные эмиссионные спектры возникают под действием интенсивной бомбардировки анода электронами, в процессе которой обычно происходит разложение химических соединений на аноде трубки. Вследствие этого эмиссионные спектры химических соединений обычно получают флуоресцентным методом, возбуждая первичным рентгеновским пучком вторичное характеристическое рентгеновское излучение исследуемых соединений. Рассматривая эмиссионные спектры, можно найти разности энергий атомных уровней, но не абсолютные величины энергий связи электронов.

Исследования методом электронной спектроскопии почти полностью прекратились после выхода в свет упомянутых выше ранних работ. Причина состояла в том, что получаемые этим методом результаты в те годы значительно уступали в точности данным, получаемым из рентгеновских спектров поглощения, и в особенности из эмиссионных спектров. Благодаря поглощению энергии электронов в фольгах не удавалось надежно определить положение края в распределении электронов по энергиям. Найденные из электронных спектров энергии связи обнаруживали большой разброс. Было сделано лишь несколько попыток продолжить ранние исследования Робинсона и М. де Бройля, однако по сравнению с рентгеноспектроскопическими работами эти эксперименты имели ограниченный успех.

На рис. 2.1 схематически показаны два разных способа использования рентгеновских лучей для получения информации об атомной и молекулярной структуре. На

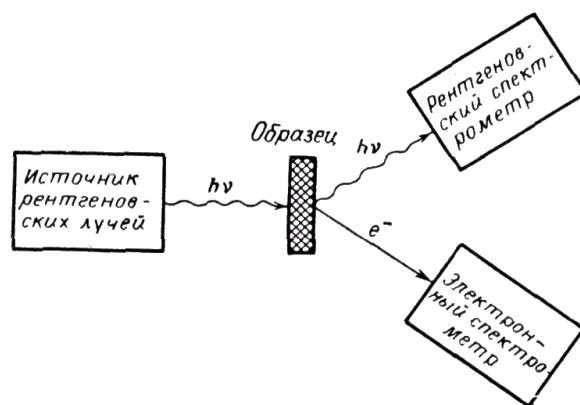


Рис. 2.1. Два различных метода получения атомных и молекулярных спектров. Верхняя часть — рентгеновская флуоресцентная или абсорбционная спектроскопия; нижняя часть — электронная спектроскопия (метод ЭСХА)

образец слева падает первичный рентгеновский пучок. Верхняя часть рис. 2.1 (справа) соответствует обычным рентгеноспектральным методам: флуоресцентному или абсорбционному. Нижняя часть представляет электронную спектроскопию в качестве альтернативного источника информации. Так как испускание рентгеновских квантов всегда сопровождается эмиссией электронов (за счет фотоэффекта или оже-эффекта), в принципе можно ожидать, что оба эффекта — в верхней и нижней частях фигуры — имеют одинаковый порядок величины. Данные, получаемые обоими методами, и выводы, которые можно сделать исходя из них, зависят от того, в какой мере удастся преодолеть связанные с этими методами экспериментальные трудности. Для того чтобы электронная спектроскопия могла успешно соперничать с рентгеновской, необходимо, прежде всего, развитие ее как метода, позволяющего точно определять все интересующие нас энергетические величины. Возможность удовлетворить этому условию кажется, на первый взгляд, весьма проблематичной, в особенности, если иметь в виду не особенно успешные ранние попытки.

2.2. Фотоэффект в методе ЭСХА и в рентгеновской абсорбционной спектроскопии

Электронная спектроскопия представляет собой новый эффективный метод изучения атомной структуры, возможности которого во многих отношениях превосходят возможности рентгеновской спектроскопии. Было показано, что электронные спектры, если исследовать их в современных приборах с высоким разрешением, имеют линейчатый характер и получаемые линии — такие же узкие, как и рентгеновские эмиссионные линии. Развивая этот новый метод, мы исследовали

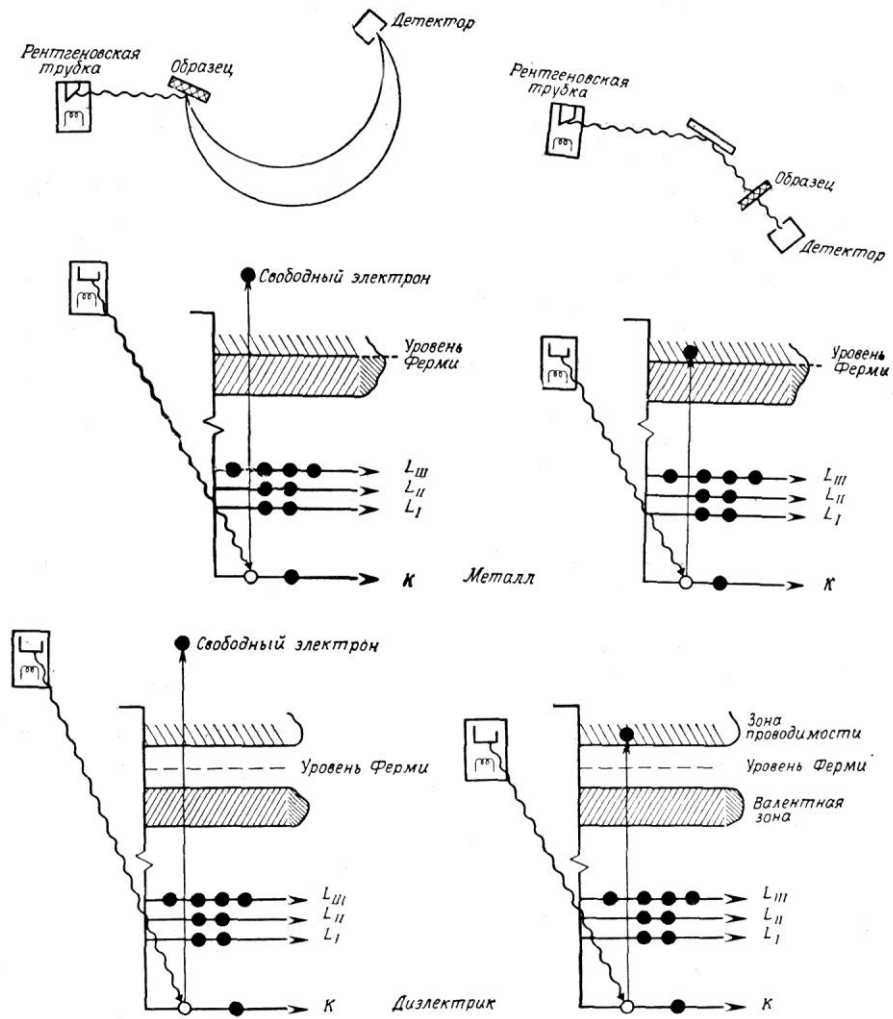


Рис. 2.2. Схема опыта по исследованию спектров ЭСХА и спектры рентгеновских спектров поглощения

рентгеновских спектров поглощения электронов, испускаемых при фотоэффекте. С фотоэффектом связан также процесс поглощения рентгеновских квантов. На рис. 2.2 показана схема опыта по изучению электронных спектров и рентгеновских спектров поглощения. В методе ЭСХА на образец падает пучок рентгеновских лучей, и выбитые из атомов образца фотоэлектроны анализируются по энергиям в магнитном или электростатическом спектрометре. В рентгеновском спектрометре мы также направляем первичный рентгеновский пучок на образец, но измеряем в этом случае коэффициент поглощения рентгеновских лучей как функцию энергии падающих фотонов.

На диаграмме уровней показаны соответствующие процессы в атоме в случае металлов, а также диэлектриков или полупроводников с собственной проводимостью. Темными кружками обозначены электроны, а светлыми — вакансии в атомных оболочках, возникающие вследствие выбрасывания электронов из этих оболочек на более высокие уровни под действием первичного рентгеновского излучения.

На рис. 2.2 схематически показаны процессы в атоме, которые связаны с испусканием фотоэлектронов и которыми обусловлена фотоэлектронная

часть спектра, полученного методом ЭСХА; фигура поясняет механизм рентгеновского поглощения. В методе ЭСХА (левая часть рис. 2.2) связанный электрон (на схеме электрон K -оболочки) переходит в свободное состояние и вылетает за пределы образца. Он имеет определенную энергию, точность измерения которой ограничена только естественной шириной уровня, с которого выбрасывается электрон, а также точностью измерения энергии падающего характеристического рентгеновского излучения (внутренние уровни и энергетические зоны указаны справа, рядом с диаграммами).

В рентгеновском спектре поглощения основной (главный) край поглощения соответствует переходу связанного электрона на первый незанятый уровень (при условии, что этот переход разрешен правилами отбора). В металле этот уровень расположен в зоне проводимости и совпадает с уровнем Ферми или лежит несколько выше его.

В диэлектрике верхний уровень перехода расположен у дна зоны проводимости. Если увеличивать энергию фотонов, падающих на образец, электрон, находящийся на внутреннем уровне, будет переходить на более высокие незанятые уровни в зоне проводимости, и форма кривой поглощения будет в основном определяться структурой внешних, свободных энергетических зон. В связи с этим усложняется интерпретация спектров и оценка энергии уровней, которые мы изучаем.

Электронный спектр, полученный методом ЭСХА, непосредственно воспроизводит структуру электронных уровней. Для электронов внутренних оболочек характерны узкие линии, для электронов в зоне проводимости — широкие энергетические распределения. Форма краев в рентгеновском спектре поглощения зависит от особенностей распределения уровней в зоне, в которую возбуждаются электроны.

На рис. 2.3 схематически показана форма электронного спектра и рентгеновского спектра поглощения, соответствующего одной и той же Системе

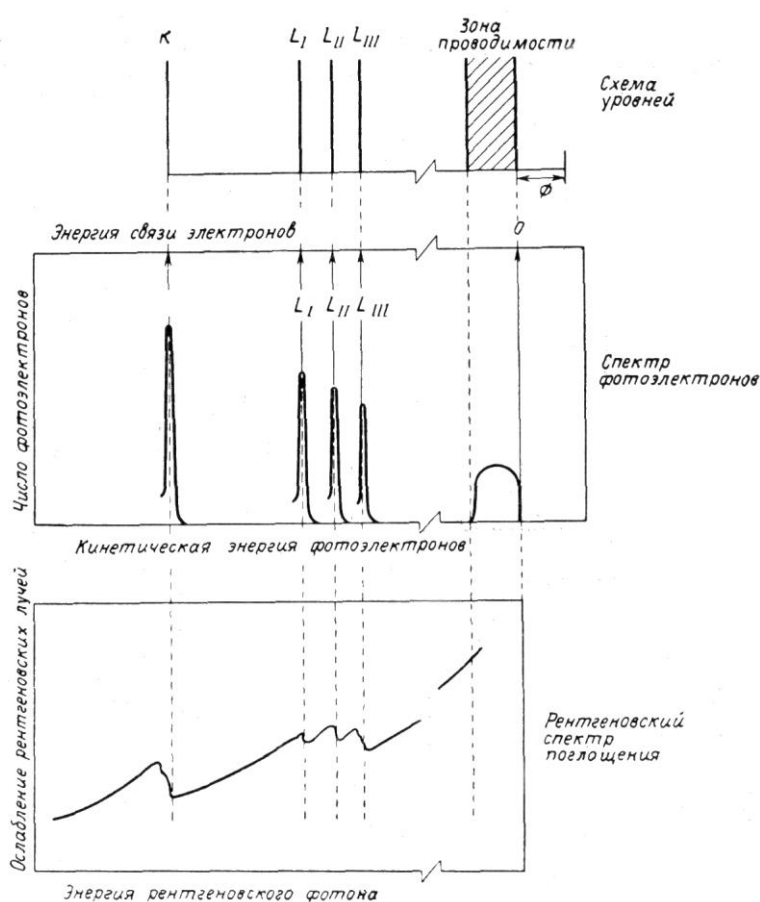


Рис. 2.3. Общий вид спектра фотоэлектронов (спектра ЭСХА) и рентгеновского спектра поглощения для одного и того же вещества

уровней, приведенной в верхней части схемы.

2.3. Оже-электроны и рентгеновские кванты

Если в атоме под действием электронной бомбардировки, рентгеновского облучения или другим способом создана вакансия на внутренней оболочке, возбужденный атом спустя некоторое время возвращается в основное состояние, испуская характеристическое рентгеновское излучение или совершая безызлучательный переход, так называемый оже-переход (рис. 2.4).

Оба процесса связаны с предварительным возбуждением атома в результате выбивания электрона с одной из внутренних оболочек (на фигуре — из K -оболочки). Вакансию может заполнить электрон, находящийся на одном из внешних уровней (на L_{III} — уровне на рис. 2.4), и выделившаяся при этом энергия испускается в форме электромагнитного характеристического рентгеновского излучения. В случае оже-эффекта переход атома в нормальное состояние сопровождается передачей энергии одному из электронов внешних уровней (например, электрону на L_I — уровне на схеме); этот электрон вылетает из атома с определенной кинетической энергией. Оже-переход на рис. 4 можно обозначить символом $KL_I L_{III}$.

В том случае, когда первичное возбуждение связано с образованием вакансии на одном из внутренних подуровней L -, M -, ...-оболочек, энергия возбуждения может оказаться достаточной для того, чтобы в конечном состоянии создать две вакансии на более высоких подуровнях этих оболочек. Безызлучательный переход этого типа, например $L_I L_{III} M_V$, называется переходом Костера-Кронига.

Как экспериментаторы, так и теоретики долгое время игнорировали оже-процесс. Однако безызлучательный переход атома из возбужденного в нормальное состояние нередко более вероятен, чем переход, связанный с испусканием рентгеновской эмиссионной линии. С этим малоутешительным фактом сталкивались прежде всего те, кто работал в области флуоресцентно-

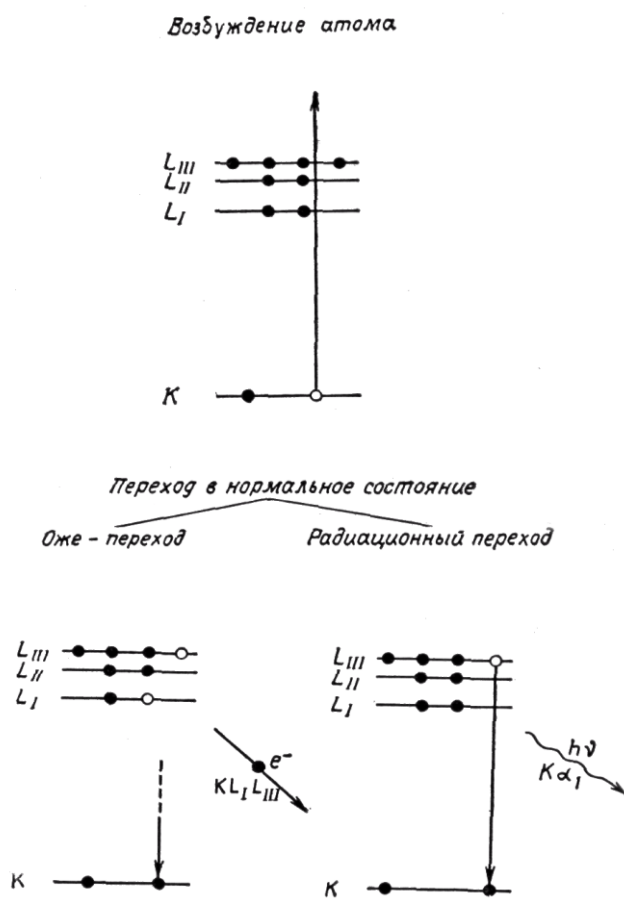


Рис. 2.4. Два возможных способа перехода возбужденного атома, имеющего вакансию на внутренней оболочке, в нормальное состояние

го рентгеновского анализа. При уменьшении атомного номера выход флуоресценции уменьшается и становится особенно низким для самых легких элементов. Для K – оболочки зависимость выхода флуоресценции от атомного номера представлена на рис. 2.5; эту зависимость можно выразить полуэмпирической формулой Хагедорна и Вапстра

$$\frac{\omega_{\dot{E}}}{1 - \omega_{\dot{E}}} = (-6.4 \cdot 10^{-2} + 3.4 \cdot 10^{-2} Z - 1.03 \cdot 10^{-6} Z^3)^4.$$

Уменьшение выхода флуоресценции соответствует увеличению выхода оже-электронов, так как сумма этих величин должна быть равна единице. Таким образом, при уменьшении атомного номера выход флуоресценции уменьшается, а

вероятность оже-эффекта возрастает. В связи с этим открываются интересные возможности применения метода ЭСХА для изучения электронной структуры и анализа легких элементов. При этом мы должны использовать те линии, которые относятся к оже-электронам.

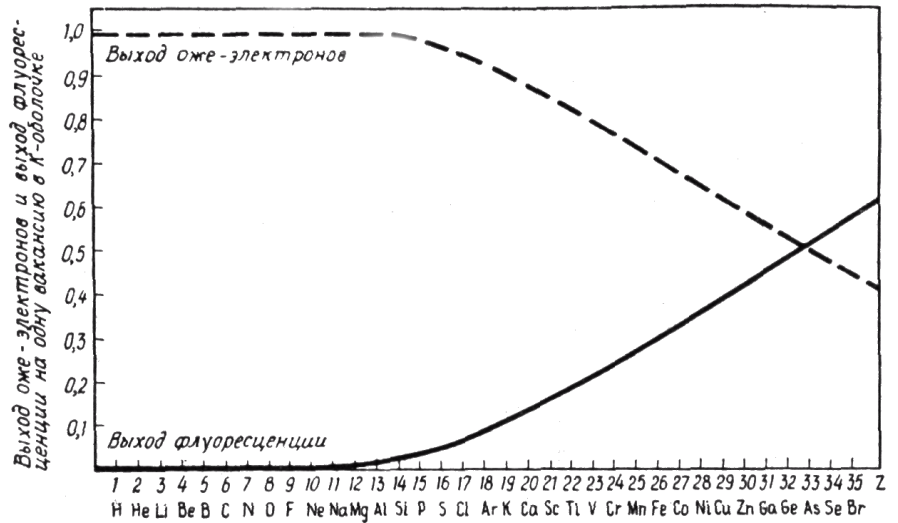


Рис. 2.5. Зависимость выхода флуоресценции и выхода оже-электронов K -оболочки от атомного номера Z для легких элементов.

2.4. Вычисление энергии связи на основе данных, полученных методом ЭСХА

Закон сохранения энергии в случае фотоэффекта на свободном атоме можно записать в следующем виде:

$$\dot{A}'_{\dot{E}\dot{E}i} = \dot{A}'_x - E'_b - E_r \quad (2.1)$$

Здесь \dot{A}'_x — энергия рентгеновского кванта, E'_b — энергия, необходимая для удаления электрона из атома, и E_r — энергия отдачи. Применяя закон сохранения импульса к случаю, когда направление отдачи совпадает с направлением распространения падающего рентгеновского фотона, мы получаем максимальную величину энергии отдачи

$$E_r = E_x \frac{m}{M} \left[\frac{E'_{\dot{E}\dot{E}i}}{\dot{A}'_o} + \left(\frac{2\dot{A}'_{\dot{E}\dot{E}i}}{mc^2} \right)^{1/2} + \frac{E_x}{2mc^2} \right] \quad (2.2)$$

Здесь M — масса атома, испытывающего отдачу, m — масса фотоэлек-

трона. Предполагается, что расчет может быть выполнен в нерелятивистском приближении. Максимальная энергия отдачи для некоторых элементов первой группы таблицы Менделеева, вычисленная по формуле (2.2), приведена в табл. 1. Расчет выполнен для \hat{E}_α - излучения серебра, меди и алюминия. Максимальная энергия отдачи соответствует фотоэлектронам, выбитым из валентной оболочки атома.

Таблица 1

Максимальная энергия отдачи (в электроновольтах)

	Ag(\hat{E}_α)	Cu(\hat{E}_α)	Al(\hat{E}_α)
H	16	5	0.9
Li	2	0.8	0.1
Na	0.7	0.2	0.04
K	0.4	0.1	0.02
Rb	0.2	0.06	0.01

В большинстве случаев эта энергия меньше 1 эВ, из наших измерений ее можно сделать пренебрежимо малой, если соответствующим образом выбрать рентгеновское излучение. Отсюда следует, что в выражении (2.1) мы можем не рассматривать величину E_r . Однако, измеряя экспериментально энергии связи электронов в атомах, входящих в состав твердых тел, мы должны видоизменить выражение (2.1). Соответствующая схема показана на рис. 2.6.

В пространстве между источником и входной щелью спектрометра существует небольшое электрическое поле даже в том случае, если источник и спектрометр заземлены. Это связано с тем, что заземление источника и корпуса спектрометра уравнивает их уровни Ферми. Любое различие в работе выхода для материалов, из которых изготовлены источник и спектрометр, приводит к разнице в макропотенциале, т. е. возникновению контактной разности потенциалов и электрического поля в пространстве между источником и камерой спектрометра. В результате кинетическая энергия электрона $\dot{A}_{\hat{E}\hat{E}i}$ в камере спектрометра несколько отличается от той энергии, $\dot{A}'_{\hat{E}\hat{E}i}$ которую он имел при выходе из источника. В эксперименте мы измеряем энергию $\dot{A}_{\hat{E}\hat{E}i}$, а не $\dot{A}'_{\hat{E}\hat{E}i}$. Если бы мы выбрали уровень Ферми за начало отсчета энергии связи, то закон сохранения энергии следовало бы записать в форме

$$E_b = \dot{A}_x - \dot{A}_{\hat{E}\hat{E}i} - \varphi_{SP} \quad (2.3)$$

Здесь E_b — энергия связи электрона, а φ_{SP} — работа выхода для вещества, из которого сделан спектрометр. Следует заметить, что величина φ_{SP} в соотношении (2.3) не зависит от материала источника; если этот материал не претерпевает никаких изменений с течением времени, то поправка на работу выхода во всех измерениях должна быть одна и та же. Уровень Ферми принимается за начало отсчета энергии связи не только в электронной, но и в рентгеновской спектроскопии.

Предполагается, что образец — металл, имеющий электрический контакт со спектрометром.

Схема на рис. 2.6 построена в предположении, что материал источника — металл. Тот же результат мы получили бы, если бы образец был неметаллическим. Однако в этом случае в образце должно присутствовать достаточно много свободных носителей заряда, чтобы можно было считать, что уровень Ферми соответствует состоянию термодинамического равновесия. Было найдено, что методом ЭСХА можно изучать не только металлы, но и диэлектрики, так как рентгеновское облучение образца создает в последних достаточно много свободных носителей заряда.

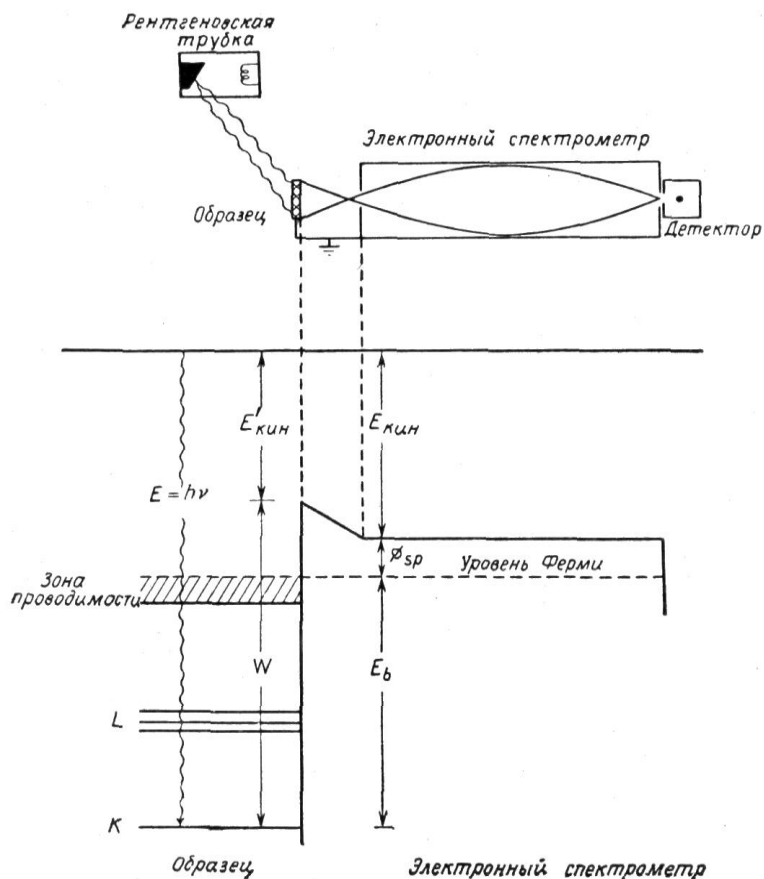


Рис. 2.6. Схема, поясняющая принцип определения энергии связи из электронных спектров.

2.5. Модификация диаграммы уровней, связанная с наличием двойных слоев и электрических полей

Возникновение двойного электрического слоя на поверхности образца может быть обусловлено адсорбцией атомов. Двойной слой образуется также потому, что он способствует сохранению электрической квазинейтральности на поверхности кристалла, где периодичность поля нарушается. Медленные электроны, движущиеся из глубины кристалла и вылетающие наружу, не могут удалиться на большое расстояние от поверхности

и образуют вблизи нее облако заряда. В этом случае также возникает дипольный слой. Какова бы ни была причина образования двойного электрического слоя, с ним всегда связан скачок потенциала на поверхности кристалла. Этот скачок может быть как положительным, так и отрицательным. Таким образом, макропотенциал внутри кристалла отличается от макропотенциала в окружающем вакууме, т. е. от «уровня вакуума». Видоизмененная диаграмма уровней показана на рис. 2.7.

Макропотенциал в кристалле отличается от макропотенциала в окружающем вакууме.

Если металл поместить в электрическое поле, то кривая потенциала во внешней области будет иметь некоторый наклон, но в остальном схема уровней на рис. 2,7 при тех небольших полях, которые обычно встречаются в эксперименте (т. е. когда эффект Шоттки мал), не изменится.

В случае же полупроводника или диэлектрика электрические силовые линии проникают в кристалл на некоторую глубину; в результате создается пространственный заряд, и зоны и внутренние уровни несколько искривляются, как показано на рис. 2.8.

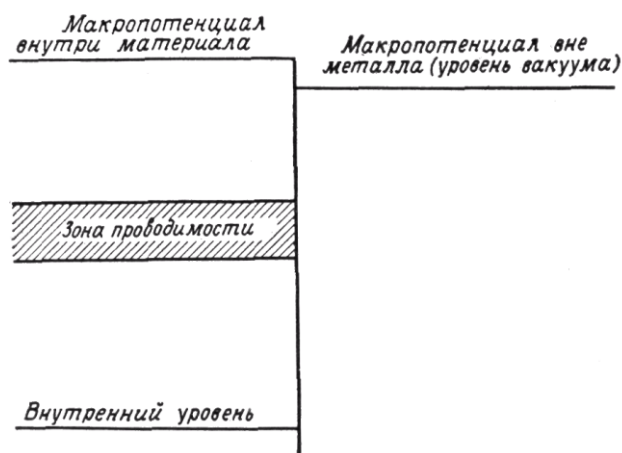


Рис. 2.7. Видоизмененная диаграмма электронных уровней в металле при наличии на поверхности двойных слоев.

Электрическое поле, с которым связан этот эффект, обусловлено контактным потенциалом (потенциалом Вольта) между полупроводником или диэлектриком и стенками контейнера или любым другим материалом, от которого полупроводник (диэлектрик) отделен вакуумом. При уменьшении расстояния между двумя материалами электрическое поле возрастает; это приводит к искривлению энергетических уровней. Однако контактный потенциал при этом уменьшается, и в предельном случае, когда оба материала приводятся в контакт друг с другом, потенциал Вольта становится равным нулю.

Изменение макропотенциала в этом случае обусловлено искривлением энергетических уровней; оно приблизительно равно величине контактного потенциала при бесконечно большом удалении двух поверхностей друг от друга, т. е. составляет обычно несколько десятых электронвольта. Именно с такой ситуацией мы имеем дело при наличии контакта двух разных материалов в полупроводниковых приборах.

Если образец используется как источник электронов в методе ЭСХА, ситуация будет иной. Толщина образца обычно достаточно велика, и электроны, которые вылетают из атомов, находящихся на границе раздела между образцом и подложкой, не дают никакого вклада в электронный спектр. Следовательно, искривлением уровней на этой границе можно пренебречь. В общем случае следует, однако, учитывать искривление уровней в поверхностном слое на границе между образцом и вакуумом. Так как пластины входной щели спектрометра находятся на расстоянии около 5 мм от этой поверхности, электрическое поле, обусловленное контактной разностью потенциалов, мало и вызывает незначительное искривление уровней на границе образец – вакуум.

Бардин в 1947 г. ввел понятие поверхностных состояний. Они могут существовать в запрещенной зоне полупроводника и могут быть заполнены вплоть до уровня Ферми. В последнем случае непосредственно у поверхности полупроводника образуется слой, в котором концентрация электронов мала. Поле, созданное электронами, заполнившими поверхностные уровни, и неэкранированными положительными ионами, находящимися в области с малой концентрацией электронов, вызывает искривление уровней в этой области. По величине это искривление не больше, чем разница в энергиях меж-

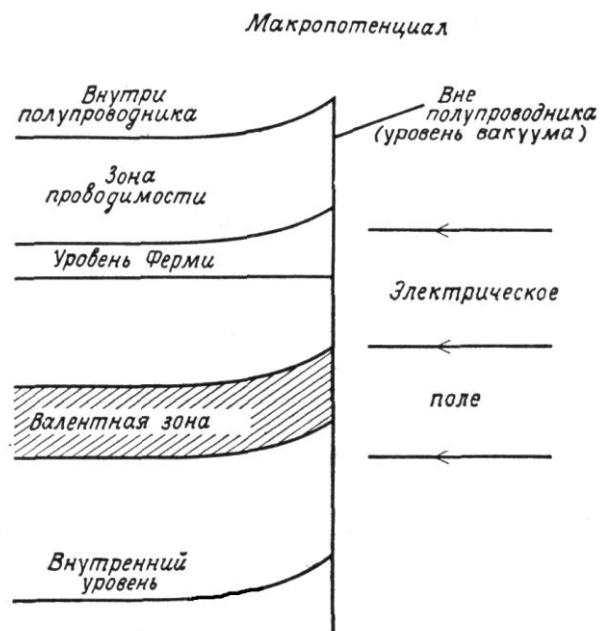


Рис. 2.8. Видоизмененная диаграмма уровней полупроводника или диэлектрика при наличии электрического поля, когда образуется пространственный заряд и происходит искривление электронных уровней.

ду вершиной валентной зоны и уровнем Ферми. Следует заметить, что в электронной спектроскопии этому эффекту до сих пор уделялось недостаточно внимания.

2.6. Собственные ширины уровней и расстояния между ними

После ионизации внутренней электронной оболочки атома образовавшаяся вакансия заполняется приблизительно через 10^{-16} сек. Согласно соотношению неопределенностей, это время соответствует «неопределенности» в энергии уровня порядка нескольких электронвольт. Последняя величина и есть собственная, или «естественная», ширина уровня; она характеризует верхний предел точности, с которой может быть измерена энергия данного уровня. Этот предел достижим в методе ЭСХА.

Как видно из диаграммы, показанной на рис. 2.9, ширина любого из уровней уменьшается с уменьшением атомного номера. Для алюминия ширина как K -, так и L_{III} -уровня составляет несколько десятых электрон-вольта. В отдельных случаях, когда выход из возбужденного состояния совершается также путем безызлучательных переходов Костера – Кронига, время жизни вакансии значительно сокращается и, согласно соотношению неопределенностей, возрастает ширина соответствующего уровня. Именно этим объясняется, например, расширение L_I -уровня у некоторых групп элементов периодической системы.

Рентгеновская эмиссионная $\hat{E}_{\alpha 1}$ -линия соответствует переходу, при котором вакансия в K -оболочке заполняется одним из электронов L_{III} -оболочки. Естественная ширина этой линии есть сумма ширин двух указанных уровней.

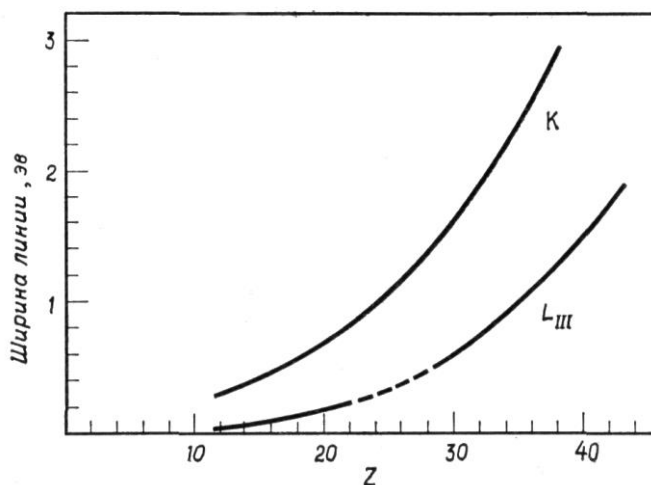


Рис. 2.9. Зависимость собственной ширины K - и L_{III} -уровней от атомного номера Z .

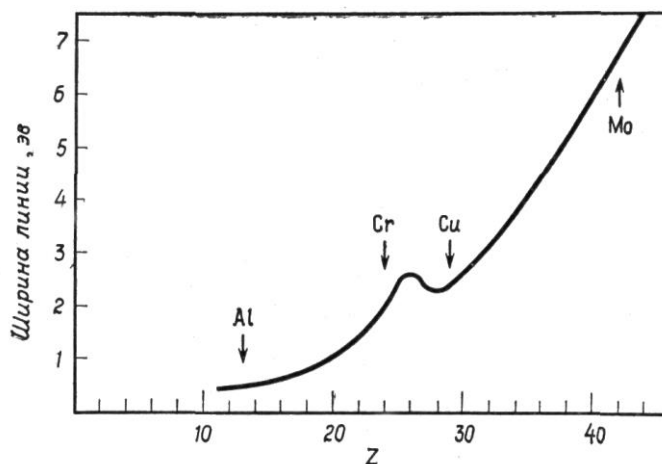


Рис. 2.10. Зависимость собственной ширины $\hat{E}_{\alpha 1}$ -линии от атомного номера Z .

Стрелкой отмечены некоторые элементы, часто используемые в качестве анодов в рентгеновских трубках в методе ЭСХА.

На рис. 10 показана зависимость естественной ширины $\hat{E}_{\alpha 1}$ -линии от атомного номера Z . На схеме отмечены некоторые из элементов, из которых обычно изготавливаются аноды рентгеновских трубок. Из рисунка видно, что ширина $\hat{E}_{\alpha 1}$ -линии алюминия равна приблизительно 0,5 эв, т. е. примерно в 5 раз меньше, чем ширина, скажем, $\hat{E}_{\alpha 1}$ -линии меди. В этом состоит одна из причин, почему в методе ЭСХА используются трубки с алюминиевым анодом вместо того, чтобы возбуждать электронный спектр медным излучением. Другое преимущество использования \hat{E}_{α} -излучения алюминия заключается в том, что энергия, соответствующая \hat{E}_{α} -линии Al, достаточно мала (1,5 кэв), и, следовательно, мала и энергия фотоэлектронов, выбитых из образца. Эту энергию можно определить с большей абсолютной точностью, так как относительная разрешающая способность спектрометра – величина постоянная. У переходных элементов четвертого периода $\hat{E}_{\alpha 1}$ -линия не только широка, но и асимметрична.

При записи электронных спектров, возбуждаемых, скажем, излучением от меди, присутствие $\hat{E}_{\alpha 2}$ -линии в падающем на образец излучении наряду с $\hat{E}_{\alpha 1}$ -линией обычно не представляет особых неудобств. В противном случае можно применить кристалл-монокроматор или использовать для возбуждения электронного спектра \hat{E}_{β} -линию (интенсивность которой, однако, значительно ниже), или, наконец, вместо \hat{E}_{α} - или \hat{E}_{β} -линий использовать L-линию, испускаемую анодом из другого вещества. Энергетическое расстояние между $\hat{E}_{\alpha 1}$ и

$\hat{E}_{\alpha 2}$ -линиями показано на рис. 2.11 в логарифмическом масштабе. Мы видим, что оно быстро уменьшается с уменьшением атомного номера. Уменьшение спиндублетного расщепления, на первый взгляд, создает дополнительные трудности, когда мы используем аноды из легких элементов с

целью повышения точности измерения энергии фотоэлектронов, соответствующих уровням с малой энергией связи. На деле расстояние между $\hat{E}_{\alpha 1}$ - и

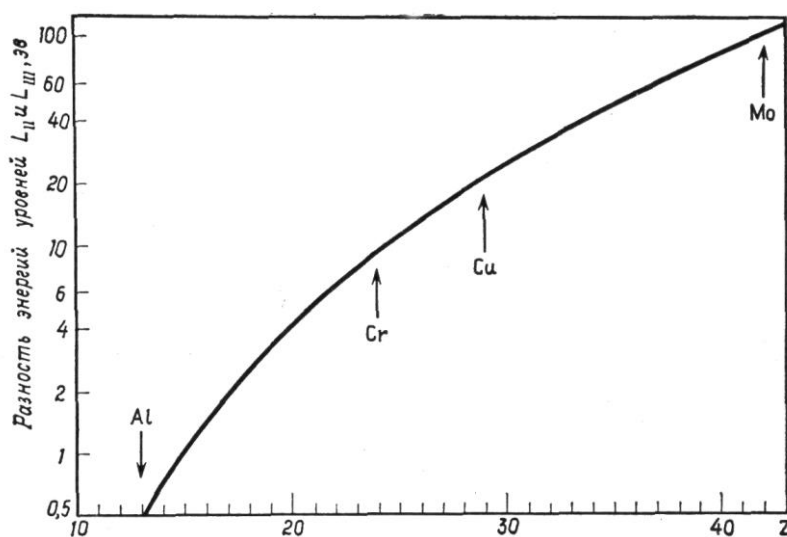


Рис. 2.11. Зависимость расстояния между линиями в \hat{E}_{α} -дублете от атомного номера Z .

\hat{E}_{α_2} -линиями уменьшается столь значительно, что у таких элементов, как Al и Mg, оно становится сравнимым с естественной шириной \hat{E}_{α} -линий. В результате дублет можно рассматривать как одну линию с шириной около 1эВ.

Для измерения электронных спектров, соответствующих малым энергиям связи, оказываются вполне пригодными аноды из алюминия и магния. Контур $\hat{E}_{\alpha_1\alpha_2}$ -линии алюминия, полученный экспериментально Норландом, показан на рис. 2.12. Общая ширина линии равна 1,0эВ; она согласуется с той, которую можно ожидать, исходя из диаграмм, дающих зависимость ширины \hat{E}_{α} -линии и величины спин-дублетного расщепления от Z . Графический анализ указывает на взаимное наложение двух компонент с относительной интенсивностью 2:1, близкой к ожидаемой, и полушириной около 0,7эВ.

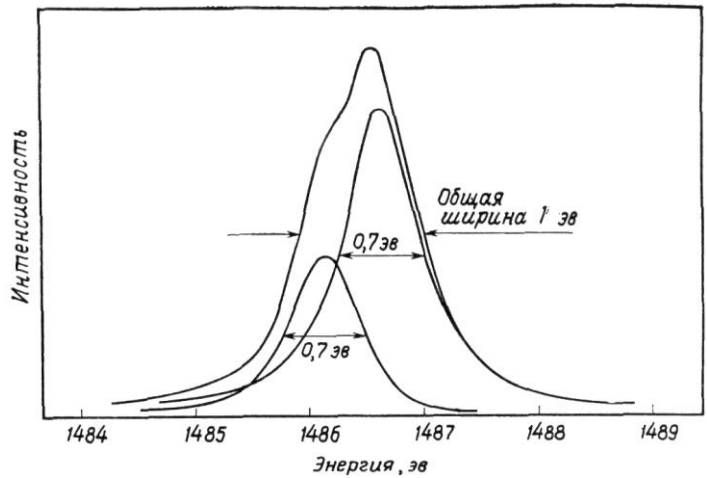


Рис. 2.12. Рентгеновская $\hat{E}_{\alpha_1\alpha_2}$ -линия алюминия. Введены поправки на аппаратурное уширение.

2.7. Исследования поверхности методом ЭСХА

Электроны с энергиями, равными нескольким килоэлектронвольтам или меньшими, проникают только в очень тонкие слои твердого вещества. Кривые зависимости глубины проникновения от энергии электронов для энергий порядка килоэлектронвольта приблизительно одинаковы для различных веществ, если глубину выразить в единицах массы на единицу площади; для электронов с энергией 600 эВ она равна 10^{-5} г/см². Следовательно, алюминий толщиной 400 Å будет полностью поглощать электроны с такой энергией. Фотоэлектроны, выбитые, например, Al K_α-излучением, выходят из поверхностного слоя толщиной не более нескольких сот атомных слоев. Из такой глубины без потери энергии выходит чрезвычайно мало электронов. Средняя глубина, на которой такие электроны возникают, что можно наблюдать по электронным линиям, возможно, составляет только несколько десятков ангстрем. Это видно на рис. 2.13, где показаны электронные линии йода, полученные от трех многослойных образцов различной толщины. Для многих соединений, содержащих длинные цепи, можно приготовить многослойные образцы на твердых поверхностях из монослоев, осажденных в воде. Было показано, что, например, замещение метильных групп карбоновых кислот атомами брома или йода обычно не влияет на расположение молекул в твердом теле.

Образцы, показанные на рис. 2.13, были получены из монослоя очень чистой йодостеариновой кислоты, диспергированной на поверхности воды. Многослойные образцы были приготовлены из этого монослоя на хромированных медных пластинках, (слайдах) при погружении их в воду. Образцы состояли из одного, трех, и десяти молекулярных двойных слоев (рис. 2.13). Толщина

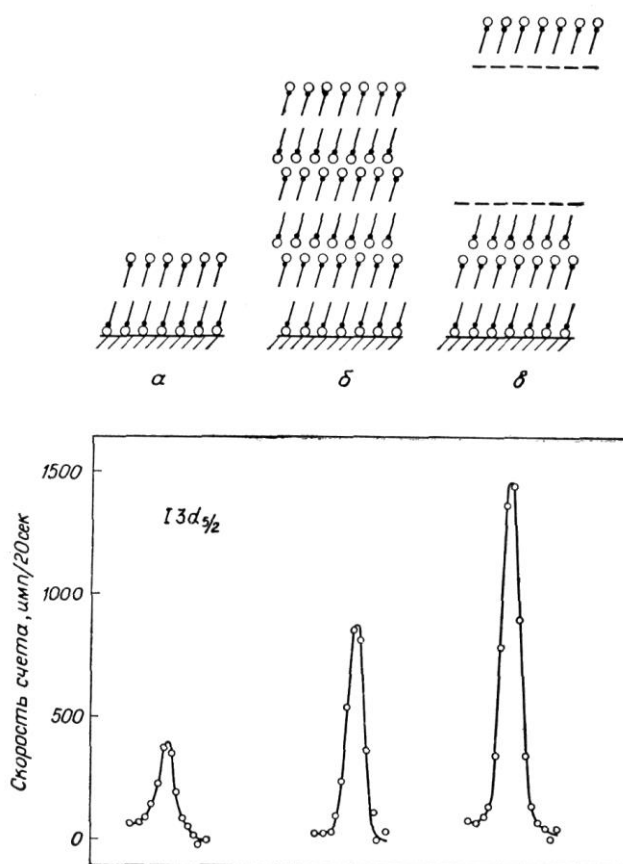


Рис. 2.13. Линия $3d_{3/2}$ -электронов йода в трех различных многослойных образцах, состоящих из одного (а), трех (б) и десяти (в) слоев α -йодостеариновой кислоты соответственно.

каждого двойного слоя составляла 40 \AA ; в таком слое содержался один атом йода на площади десять квадратных ангстрем. Общее количество йода в образце (а) было меньше 10^{-8} г, но этого количества оказалось достаточно для того, чтобы средняя скорость счета была 20 импульсов в секунду на максимуму линии, соответствующей $3d_{5/2}$ -электронам йода (излучение $Al \hat{E}_\alpha$); это иллюстрирует чувствительность метода.

При увеличении числа слоев от одного до трех [образец (б)] скорость счета возрастала, но не в 3 раза. Когда число слоев достигло десяти [образец (е)], интенсивность увеличилась в 3,5 раза. Это показывает, что электроны, обуславливающие спектры ЭСХА, испускаются со средней глубины, меньшей 100 \AA .

Поскольку общий характер расположения молекул в слоях карбоновых кислот можно определить рентгеноструктурными методами, то, используя в качестве моделей многослойные пленки карбоновых кислот, можно проверить физические методы изучения расположения молекул на границах фаз.

Другой эксперимент по изучению молекулярных слоев методом ЭСХА был проведен на двух многослойных образцах, «меченных» бромом.

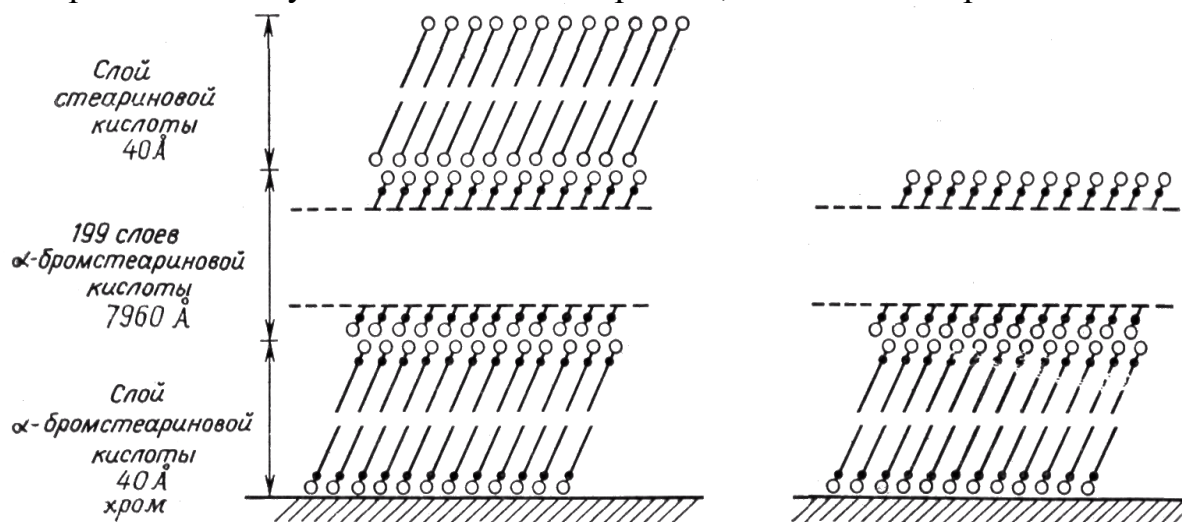


Рис. 2.14. Два многослойных образца, состоящие из 200 молекулярных слоев DL- α -бромстеариновой кислоты.

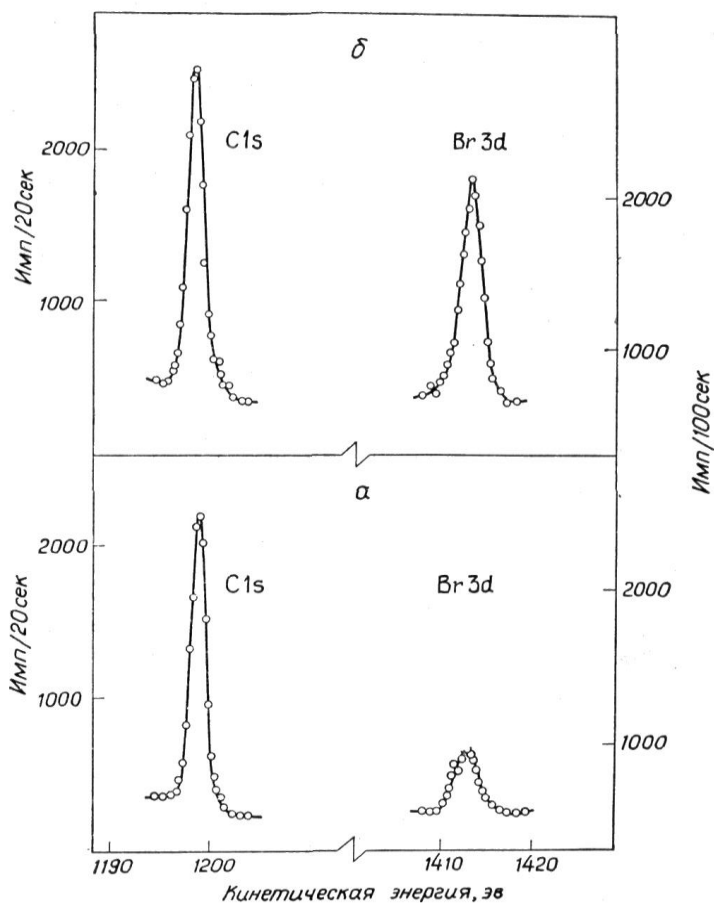
Два слоя «немеченой» стеариновой кислоты нанесены на один из образцов (а). Два образца, состоящие из 200 молекулярных слоев DL- α -бромстеариновой кислоты, были приготовлены на хромированных медных пластинках, на одну из которых были нанесены два слоя «немеченой» стеариновой кислоты. Большие периоды в пленках были определены методом рентгеновского структурного анализа на излучении $Cu \text{ K}\alpha$. Расположение молекул в поверхностных пленках, согласно рентгеновскому анализу, изображено на рис. 2.14. Были изучены фотоэлектроны, удаленные с $1s$ -уровня углерода и $3d$ -уровня брома при облучении $Al \hat{E}_\alpha$ -излучением.

Относительная интенсивность линий брома и углерода в три раза меньше, когда α -бромстеариновая кислота покрыта двумя слоями стеариновой кислоты.

Сигнал от хромовой подложки отсутствует, в то же время от обоих образцов были записаны четко выраженные линии брома. Это показывает, что пленка толщиной 8000 \AA обеспечивает полное экранирование, в то время как атомы, покрытые слоем органического вещества толщиной около 50 \AA , могут быть

обнаружены методом ЭСХА. Наиболее интересны, однако, относительные интенсивности электронных $3d$ -линий брома и $1s$ -линий углерода от двух образцов. Как видно из рис. 2.15, отношение интенсивностей линий брома и углерода в три раза меньше

для пластинки, на которой α -бромстеариновая кислота была покрыта двумя слоями стеариновой кислоты (образец 1а). Кроме того, линия брома сдвинута в сторону меньшей кинетической энергии примерно на 1 эВ . Это может быть результатом действия поля кристаллической решетки, если ряд для постоянной Маделунга сходится лишь на расстояниях, больших чем несколько ангстрем. Такая поправка на поверхность была предложена Фэдли и др. Электронные спектры, подобные изображенным на рис. 2.15, могут быть очень полезными для изучения рас-



положения молекул и обнаружения дефектов в мономолекулярных слоях. Большая часть электронного спектра брома образца (б), включая некоторые оже-переходы, показана на рис. 2.16.

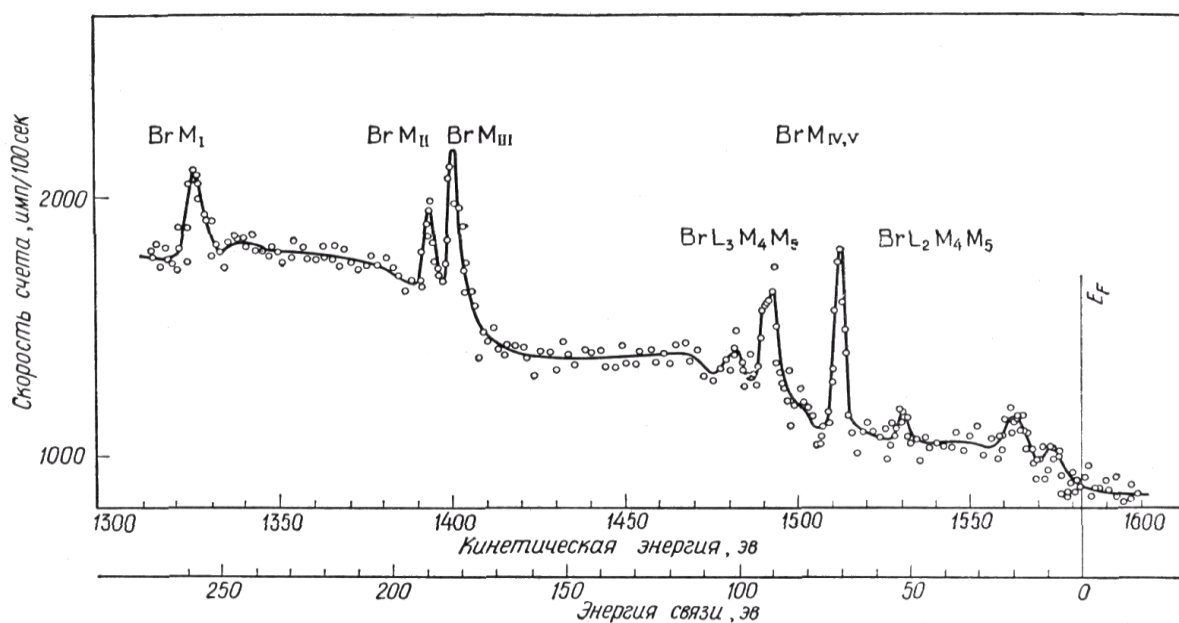


Рис. 2.16. Электронный спектр образца (б) (на рис. 14). В спектре представлены линии фотоэлектронов и оже-линии брома

Итак, ЭСХА — это метод изучения поверхности в том смысле, что дает информацию об атомной и молекулярной структуре до глубин порядка 100 \AA . Применимость метода ЭСХА не ограничена слоями толщиной несколько ангстрем, как, например, применимость метода дифракции медленных электронов; тем не менее, с помощью ЭСХА можно получить информацию даже о моноатомном поверхностном слое. Эти возможности ЭСХА, очевидно, представляют особый интерес для физики и химии поверхностей. Попытки использовать спектры рентгеновских фотоэлектронов для изучения образования пленок, о которых сообщалось Стейнхардтом и Серфассом, дали вначале мало информации, поскольку разрешение при этом было недостаточным для того, чтобы получить истинный линейчатый спектр. О подобных исследованиях также сообщал Хенке.

3. Метод Оже-спектроскопии

В данной работе рассматриваются физические основы метода Оже-спектроскопии и его применение для определения элементного состава поверхности полупроводниковых гетероструктур $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Ge}$.

3.1. Физические основы метода Оже-электронной спектроскопии

Различные методы спектроскопии электромагнитных излучений и спектроскопии заряженных частиц могут использоваться для диагностики состава (анализа) поверхности и приповерхностных слоев твердых тел [1–2]. В табл.2 приведены некоторые основные методы спектроскопии, используемые для анализа поверхностных слоев твердых тел, классифицированные со-

гласно типу частиц, используемых для возбуждения спектра и частиц - носителей информации о составе вещества.

Таблица 2.

Основные методы спектроскопии, используемые для диагностики состава поверхностных слоев.

Средства возбуждения Носители информации	Фотоны	Электроны	Ионы
Фотоны	РФС (рентгеновская флуоресцентная спектроскопия)	РЭС (рентгеновская эмиссионная спектроскопия)	ИРС (ионно-рентгеновская спектроскопия)
Электроны	РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) УФЭС (ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия)	ЭОС (электронная Оже-спектроскопия)	ИОС (ионная Оже-спектроскопия)
Ионы	ЛМС (лазерная масс-спектрометрия)	ИМС (искровая масс-спектрометрия)	ВИМС (вторично-ионная масс-спектрометрия)

Методы электронной спектроскопии основаны на измерении энергетического спектра электронов, испускаемых с поверхности твердого тела под действием тех или иных возбуждающих факторов.

Оже-процесс можно разделить на две стадии. Первая – ионизация атома внешним излучением (рентгеновским, быстрыми электронами, ионами) с образованием вакансии на одной из внутренних оболочек. Такое состояние атома неустойчиво, и на второй стадии происходит заполнение вакансии электроном одной из вышележащих уровней энергии атома. Выделяющаяся при этом энергия может быть испущена в виде кванта характеристического рентгеновского излучения, но может быть передана третьему атомному элек-

трону, который в результате вылетает из атома, т. е. наблюдается оже- эффект.

В электронной Оже-спектроскопии (ЭОС) для возбуждения используется пучок электронов, называемых *первичными электронами*. Обычно применяются первичные электроны с энергией от 1 до 25 кэВ. Рассмотрим процессы, происходящие в твердом теле под действием первичных электронов. Во-первых, имеет место *упругое рассеяние электронов* на потенциале электронных оболочек атомов. Электроны, покинувшие образец после одного или нескольких актов упругого рассеяния, имеют ту же энергию, что и первичные электроны.

Часть энергии первичных электронов (рис.3.1) может быть передана в результате неупругого рассеяния электронам внутренних оболочек атомов, в результате чего последние, вместе с неупругорассеянными первичными электронами могут эмитироваться с поверхности твердого тела. Эти электроны называют *вторичными*, их количество в спектре быстро падает с ростом энергии.

Образовавшаяся за счет неупругого столкновения вакансия на оболочке атома через короткое время ($\tau \sim 10^{-16}$ с) заполняется электроном одного из вышележащих уровней. Избыток энергии может пойти на испускание *рентгеновского кванта*¹ или передан третьему электрону, который может быть испущен атомом.

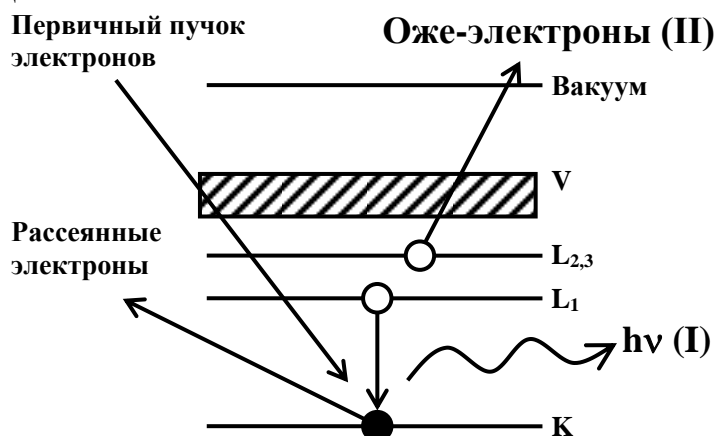


Рис.3.1. Схема процесса возбуждения электронов, приводящего к образованию характеристического рентгеновского излучения (I) или Оже-электронов (II)

Кинетическая энергия этого электрона зависит от разности потенциальных энергий начального (уровень К), промежуточного (L₁) и конечного состояния (L₂), поэтому спектр энергии таких электронов будет *характеристичен* для атомов каждого химического элемента.

¹ Спектр эмиссии рентгеновских квантов является характеристичным и может быть использован для химического анализа; соответствующий метод называют рентгеновской эмиссионной спектроскопией

Процесс заполнения вакансии за счет электронных переходов между внутренними оболочками атома с передачей избытка энергии третьему электрону называется *эффектом Оже*, а эти электроны – *Оже-электронами*. Таким образом, в основе метода ЭОС лежат такие процессы, как ионизация внутренних атомных уровней первичным электронным пучком, безызлучательный Оже-переход и выход Оже-электрона в вакуум, где он регистрируется при помощи электронного спектрометра.

Точно также, как и при возбуждении электронным пучком, Оже-электроны могут испускаться и в том случае, когда вакансия на внутренней электронной оболочке атома создается под действием ускоренных ионов или за счет поглощения рентгеновского кванта с испусканием фотоэлектрона. Соответствующий метод называется Оже-спектроскопией с ионным или рентгеновским возбуждением. Эффект Оже был открыт в 1925 году Пьером Оже (P.Auger), работавшим с рентгеновскими лучами.

На рис.3.2 качественно представлен типичный спектр электронов, испускаемых твердым телом под действием пучка высокоэнергетичных первичных электронов с энергией E_p . На нем обычно наблюдаются сильный пик упругорассеянных электронов с максимумом около E_p и низкоэнергетическая полоса вторичных электронов. Оже-электроны дают небольшие пики на кривой энергетического распределения $N(E)$ на сильном фоне вторичных электронов. Выделение спектра Оже-электронов на этом фоне представляет собой весьма трудную экспериментальную задачу. Метод, в котором возбуждаемые электронным пучком Оже-электроны используются для идентификации компонентов на поверхности, был предложен в 1953 году Лэндером, однако широкое применение Оже-спектроскопии для химического анализа началось после 1968 года, когда Харрис предложил дифференцировать кривые энергетического распределения $N(E)$ для подавления фона вторичных и неупругорассеянных Оже-электронов. На рис.3.3 в качестве примера приведен Оже-спектр серебра в интегральной и дифференциальной форме.

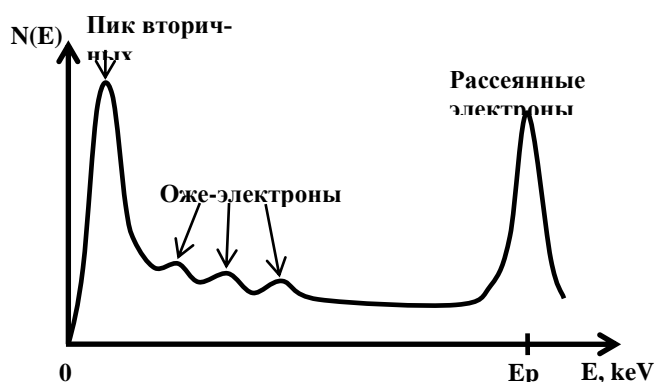


Рис. 3.2. Типичный спектр вторичных, рассеянных и Оже-электронов.

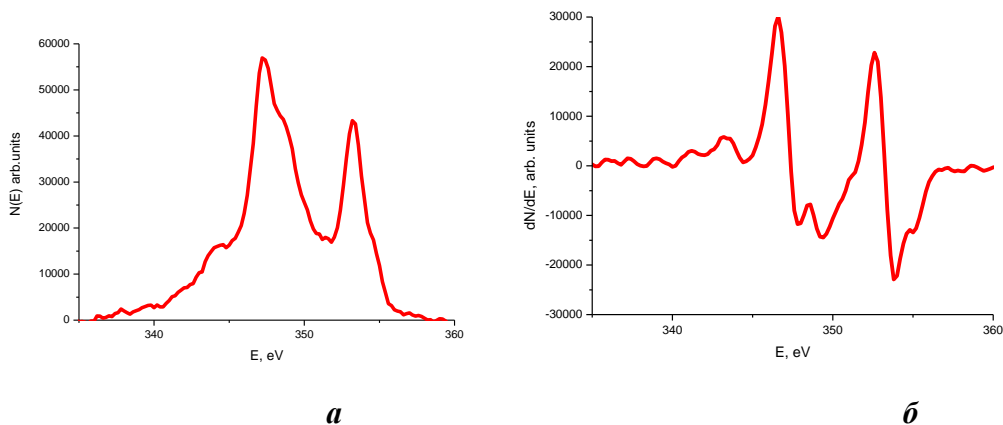


Рис. 3.3. Оже-спектр Ag: *a* - интегральный $N(E)$; *б* – дифференцированный dN/dE .

Рассмотрим подробнее связь энергетического положения Оже-линии в спектре с энергетическим спектром атомов вещества. Пусть первичная вакансия образовалась в К-оболочке атома, соответствующий уровень имеет энергию E_K (рис.3.1), и она заполняется электроном из L-оболочки, имеющим энергию E_{L1} , а разность энергии $E_{L1} - E_K$ передается электрону с уровня L_2 . Энергия Оже-электрона будет

$$E_m = E_K - E_{L1} - E_{L2} - \varphi_A, \quad (3.1)$$

где φ_A – работа выхода анализирующего электрода спектрометра. Рассмотренный Оже-переход идентифицируется как переход KL_1L_2 . Возможен целый ряд подобных переходов (KL_1L_1 , KL_1L_2 , $M_2M_4M_4$, ...) с разными вероятностями. Характерной особенностью метода Оже-спектроскопии является то, что энергия Оже-электронов не зависит от энергии электронов возбуждающего пучка, а определяется исключительно разницей энергий электронных уровней атомов элемента и, в некоторой степени, его химическим окружением.

В отличие от ЭОС, в методе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) спектральное положение характеристических пиков фотоэлектронов зависит от энергии возбуждающего рентгеновского кванта $h\nu$ и энергии уровня (например E_k), с которого выбит фотоэлектрон:

$$E_m = h\nu - E_k - \varphi_A. \quad (3.2)$$

Поскольку для Оже-процесса нужны, по крайней мере, два энергетических уровня и три электрона, в отдельных атомах Н и Не Оже-электроны возникать не могут. Точно так же не могут быть источниками Оже-электронов изолированные атомы Li, имеющие на внешней оболочке один электрон. Все остальные элементы могут быть идентифицированы методом ЭОС. Наиболее вероятные Оже-переходы, наблюдаемые в электронной Оже-спектроскопии, представлены на рис.3.4. Это переходы электронов между соседними орбиталями, т.е. серии KLL, LMM, MNN, NOO и OOO. Хотя, как говорилось выше, Оже-эффект в изолированных атомах Li невозможен, в твердом теле валентные электроны обобщены, а потому возможны переходы

типа KVV с участием валентных электронов. Это позволяет определять литий методом ЭОС в различных соединениях.

Как упоминалось выше, заполнение вакансии на внутренних оболочках может происходить как с эмиссией Оже-электрона, так и с излучением рентгеновского кванта (рис.3.5). Вероятность релаксации в результате Оже-эмиссии превышает вероятность испускания рентгеновского кванта для относительно неглубоких уровней с энергией не превышающей ~ 2 эВ. Это утверждение справедливо для всех атомных уровней – К, L, M, N и т.д.

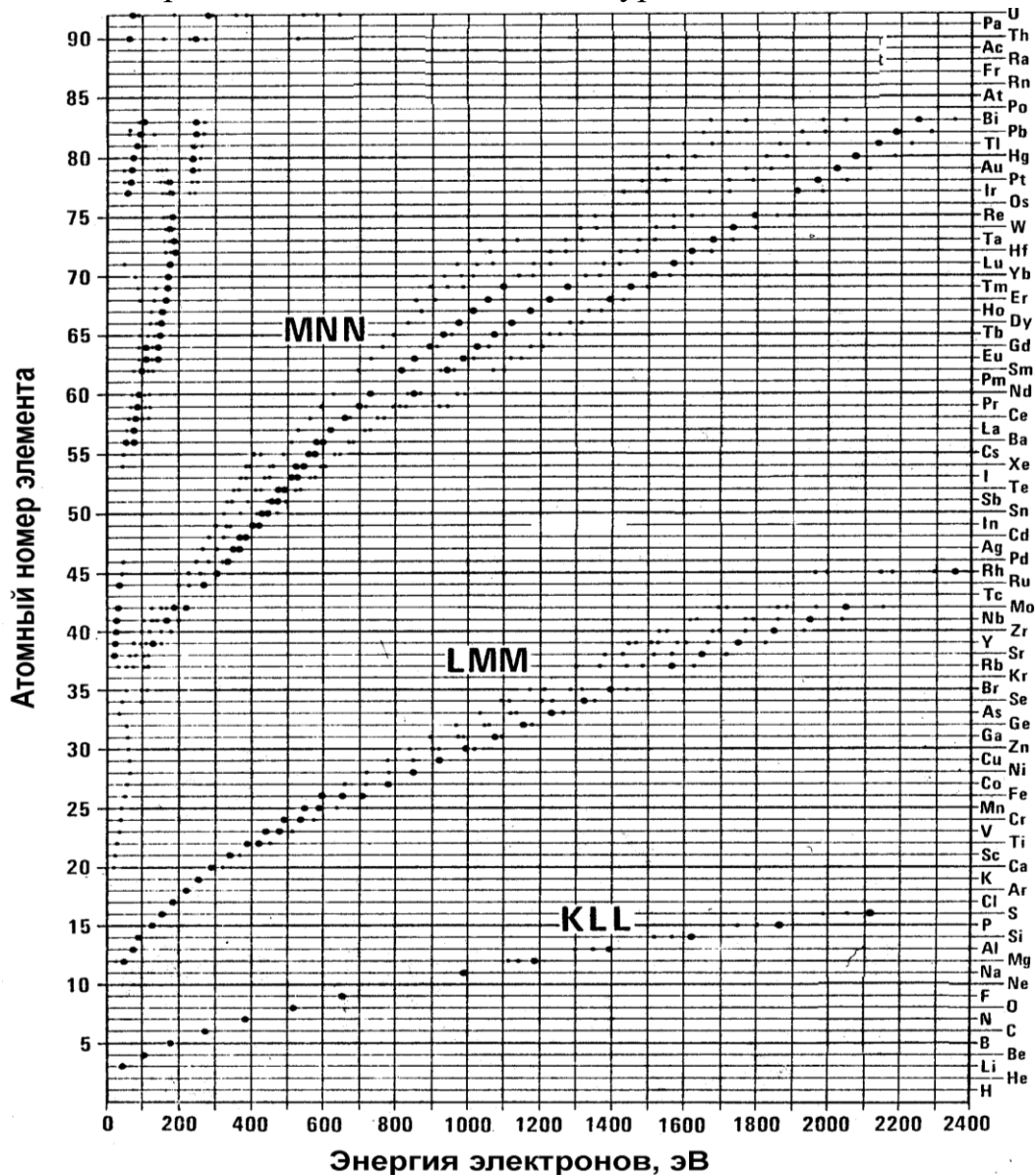


Рис. 3.4. Наиболее четко выраженные Оже-переходы, наблюдаемые в ЭОС. Точки, имеющие более интенсивную черную окраску, представляют собой наиболее вероятные Оже-переходы.

Метод ЭОС, как и другие методы электронной спектроскопии, позволяет получать информацию только о составе приповерхностных слоев образца. Причиной этого является малая средняя длина свободного пробега электронов с энергией, типичной для Оже-электронов (50 – 2000 эВ) вследствие их интенсивного неупругого рассеяния в твердом теле. Оже-электроны, отдавшие энергию на возбуждение плазменных колебаний, на возбуждение

внутренних оболочек или на межзонные переходы, исключаются из наблюдаемых характеристических Оже-пиков и становятся частью почти однородного фона вторичных электронов, на который накладываются Оже-пики. На рис.6 показана зависимость глубины выхода Оже-электронов от их энергии. Глубина выхода слабо зависит от вида матрицы, т.к. основные механизмы потерь включают в себя возбуждение электронов валентной зоны, а плотность валентных электронов не является сильно меняющейся функцией Z . Фактически, эмиссия за пределы твердого тела оказывается заметной только для Оже-электронов, испущенных атомами поверхности и приповерхностных слоев (2 – 5 монослоев). В силу этого, метод Оже-спектроскопии чувствителен к составу атомов на поверхности и нескольких приповерхностных слоев образца. Уже при наличии на поверхности исследуемого образца одного монослоя адсорбата, линии веществ, составляющих адсорбат, доминируют в Оже-спектре.

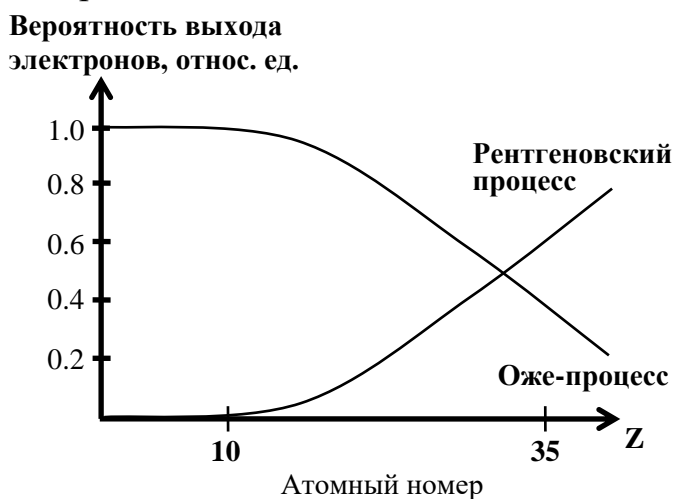


Рис. 3.5. Относительные вероятности релаксации после образования дырки на K -оболочке путем эмиссии Оже-электрона и путем испускания рентгеновских фотонов с характеристической энергией.

Ввиду этого, анализ твердых тел методом Оже-спектроскопии необходимо проводить в условиях сверхвысокого вакуума ($p \sim 10^{-10}$ Торр), позволяющего исследовать атомно-чистые поверхности.

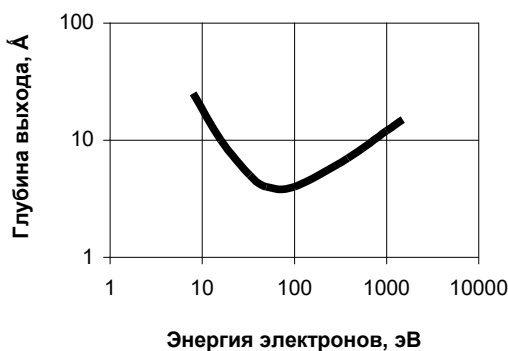


Рис.3.6. Зависимость глубины выхода Оже-электронов от их энергии.

Поскольку в Оже-электронной эмиссии могут участвовать электроны

валентных оболочек атомов, участвующих в образовании химических связей, форма линии и энергия максимума зависят от химического окружения атомов вещества. В силу этого из Оже-спектров можно получать информацию о химической связи в исследуемом веществе. Если имеется сильная химическая связь между двумя или большим числом атомов, то внутренние гибридные электронные уровни могут сдвинуться на несколько электрон-вольт по сравнению с их энергией в изолированных атомах (так называемые химсдвиги). На рис.3.7. в качестве примера приведены дифференциальные Оже-спектры атомов Si в образцах на основе диоксида кремния и элементарного кремния в области перехода LVV кремния.

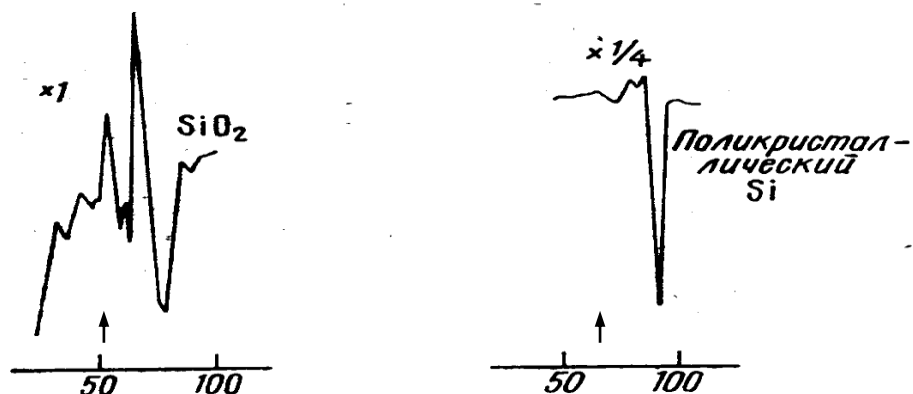


Рис. 3.7. Спектры Оже-электронов кремния, соответствующие переходу LVV для SiO_2 (76 эВ) и Si (92 эВ).

При ионной связи электронные уровни электроотрицательных элементов сдвигаются в сторону меньших энергий, а электроположительных – в сторону более высоких энергий. Соответствующий химический сдвиг в кинетической энергии Оже-электрона наблюдается экспериментально. Если с изменением химического состава меняется электронная плотность состояний в валентной зоне, то наблюдается изменение формы Оже-пиков, обусловленных переходами, в которых участвуют валентные электроны.

Тонкая структура Оже-спектров не всегда обусловлена лишь распределением электронной плотности в валентной зоне. Оже-электроны, выходящие с поверхности, могут терять дискретные количества энергии, отдавая ее на возбуждение плазмонов, ионизацию внутренних уровней, межзонные возбуждения, чему соответствуют различимые пики. В Оже-спектре такие пики будут иметь характерные энергии, меньшие, чем энергия основной линии. При формировании тонкой структуры Оже-спектра основное значение имеют плазмонные потери. Плазмоны – квазичастицы, которые могут создаваться быстрыми электронами, теряющими дискретные количества энергии на возбуждение коллективных колебаний плазмы твердого тела. Плазмонные потери энергии есть величина, характерная для данного твердого тела и изменяющаяся при изменении химического состава.

Сдвиг спектра также может происходить вследствие накопления заряда на поверхности из-за малой проводимости образца. При этом также может происходить уширение энергетических линий на Оже-спектре и уменьшение

отношения сигнал/шум.

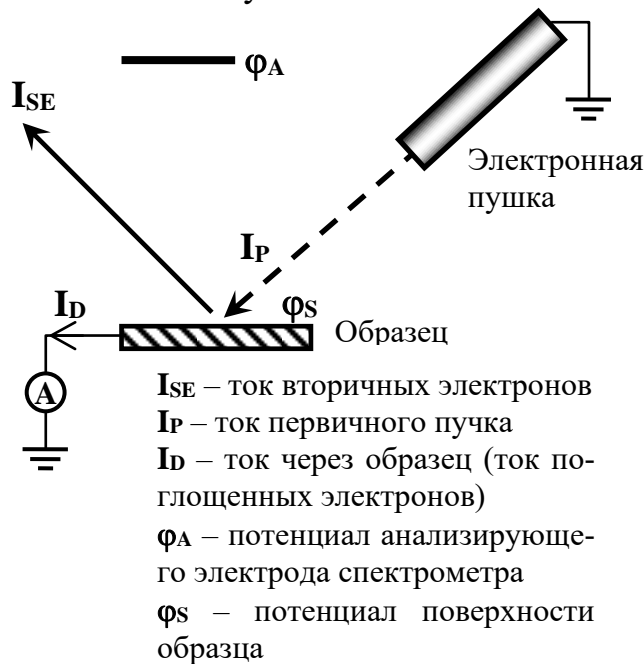


Рис. 3.8 Схематическое изображение распределения токов и потенциалов в системе электронная пушка – образец – анализатор.

В случае металлического или сильнолегированного полупроводникового образца зарядки поверхности не происходит, в отличие от образца с плохой проводимостью. Рассмотрим подробнее второй случай.

На поверхности присутствует некий не равный нулю потенциал ϕ_S , который может изменяться (рис. 3.8). После включения электронной пушки происходит перераспределение заряда и токов. Так как ток Оже-электронов пренебрежимо мал, то формула для распределения токов будет выглядеть следующим образом:

$$I_P = I_{SE} + I_D. \quad (3.3)$$

Ток через образец постоянен и зависит только от проводимости образца, тогда из (3.3) видно, что на перераспределение токов, а, следовательно, и заряда могут оказывать влияние изменение тока первичного пучка (I_P) и изменение тока вторичных электронов (I_{SE}). Первый может изменяться за счет нестабильности тока во времени, за счет нестабильности фокусирующей системы и за счет перемещения пучка. Второй может претерпевать изменения за счет перемещения пучка на участок с другим коэффициентом выхода вторичных электронов. Изменение соотношения (3.3) приводит к тому, что разность потенциалов $\phi_A - \phi_S$ изменяется, следствием чего и является сдвиг линий спектра, а также их размытие и искажение.

Существует несколько способов, позволяющих избежать зарядки образца:

1. Для стока заряда на поверхность образца с плохой проводимостью сначала напыляют тонкую пленку металла, а затем узким пучком ионов протравливают отверстие, в которое затем позиционируют электронный зонд. При этом расстояние от анализируемого участка до металлического контакта

будет небольшим, что способствует стеканию заряда;

2. Для компенсации заряда на поверхности в дополнение к электронному зонду на нее направляют пучок медленных ($E=5-10$ эВ) электронов, радиус которого в несколько раз превышает диаметр зонда. Ток этого пучка регулируют таким образом, чтобы в стационарном режиме полный ток двух электронных пучков точно компенсировал заряд, уносимый вторичными электронами и стекающий через образец;

3. Заряд можно устранить путем подбора угла падения электронного пучка на поверхность, изменяя угол позиционирования с помощью манипулятора. Так как коэффициент выхода вторичных электронов сильно зависит от угла падения первичных², то в ряде случаев удастся подобрать некий угол, при котором изменение заряда поверхности во времени будет нулевым.

В заключение изложения физических основ метода Оже-спектроскопии и его практического применения ниже приведена таблица с основными характеристиками распространенных методов электронной спектроскопии для диагностики поверхности и приповерхностных слоев.

Таблица 3.

Некоторые характеристики методов РФЭС, УФС и ЭОС.

	РФЭС	УФС	ЭОС
Возбуждающие частицы	фотоны	фотоны	электроны
Энергия возбуждающих частиц	~1000 – 1500 эВ (MgK _α , Al, Cu, W)	2 – 15 эВ	3 – 10 кэВ
Область, откуда эмитируются характеристичные частицы	Латеральный размер – диаметр рентгеновского пучка Глубина – 0.5 – 2 нм	Латеральный размер – диаметр УФ пучка Глубина – 1–3 нм	Латеральный размер – диаметр электронного пучка Глубина – 0.5 – 2 нм
Энергия регистрируемых частиц	10 – 2 500 эВ	1 – 10 эВ	10 – 2 500 эВ
Естественная ширина линий в спектре, $\Delta E/E \cdot 100\%$	~0.2%	~0.2%	~0.5%
Относи-	~0.1	~0.1	~0.1 (~10 ¹³)

² На этом эффекте основан один из основных механизмов формирования контраста в растровой электронной микроскопии

тельный предел обнаружения, %ат (ат/см ²)	(~10 ¹³)	(~10 ¹³)	
Особенности	Значительная величина химсдвига линий спектра. Значение энергий линий в фотоэлектронном спектре зависит от энергии возбуждающих квантов (фотонов)		Энергия линий в спектре не зависит от энергии возбуждающего пучка. Возможна высокая локальность (до 10 нм)
Применение	Исследование природы химсвязи компонентов твердого тела	Исследование электронной структуры валентной зоны твердых тел	Качественный и полуколичественный элементный анализ твердых тел. В отдельных случаях – изучение химсдвигов

Метод РФЭС. В основе метода фотоэлектронной спектроскопии лежит явление внешнего фотоэффекта – испускание электронов атомами вещества под действием рентгеновского или ультрафиолетового электромагнитного излучения. Соответственно этому, различают рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) и ультрафиолетовую фотоэлектронную спектроскопию (УФС). Энергия фотоэлектронов зависит от энергии электронных оболочек (термов), с которых они были испущены, поэтому спектр фотоэлектронов характерен для атомов каждого химического элемента, что и делает возможным применение методов фотоэлектронной спектроскопии для диагностики химического состава, т.е. анализа. Основными достоинствами метода РФЭС по сравнению с ЭОС являются более высокая разрешающая способность. Метод РФЭС в наши дни хорошо развит и широко применяется обычно для выяснения химического состояния компонентов твердого тела и адсорбатов. За развитие метода РФЭС К.М Зигбану в 1981 была присуждена Нобелевская премия в физике.

Метод УФС. При возбуждении электромагнитным излучением ультрафиолетового диапазона фотоэлектроны эмитируются с валентных электронных оболочек атомов или из валентной зоны твердого тела. В силу этого в спектрах УФС наиболее ярко выражены химические сдвиги, поэтому этот метод в основном применяется для исследования химических связей и электронной структуры валентной зоны твердых тел.

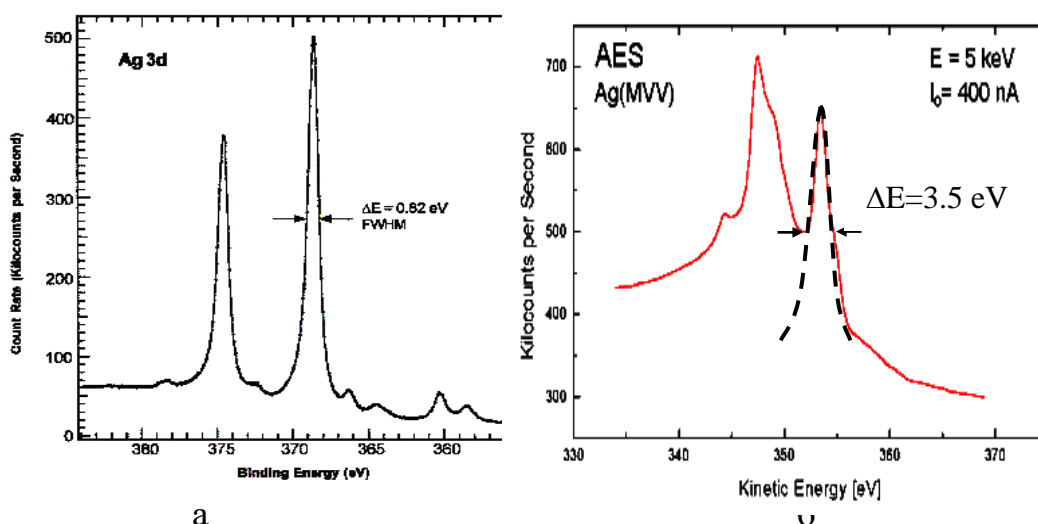


Рис. 3.9. Спектр РФЭС (а) и ЭОС (б) серебра. Для сравнения на спектрах (а) и (б) отмечены ширины линий.

Метод электронной Оже-спектроскопии применяется для определения элементного состава поверхности и нескольких приповерхностных слоев атомов твердого тела. По спектру энергий Оже-электронов производится качественный элементный анализ участка поверхности, облучаемого первичными электронами, а по интенсивности спектральных линий - количественный. Также в ряде случаев он позволяет получить информацию о химических связях. Метод ЭОС, проигрывая в спектральном разрешении методам РФЭС и УФС, имеет преимущество перед ними в локальности. Благодаря тому, что диаметр электронного пучка в современных электронных пушках может быть уменьшен до 10-15 нм, а глубина выхода Оже-электронов составляет 2-5 нм, становится возможен локальный элементный анализ областей микро- и нанометровых масштабов (Оже-микроанализ).

3.2. Аппаратура и методика измерений Оже-спектра

В первых коммерческих Оже-спектрометрах (70 - 80 гг XX в.) в качестве диспергирующего элемента применялся анализатор энергии электронов типа "цилиндрическое зеркало" (АЦЗ), также часто называемый «цилиндр Венальда» (рис. 3.10). Этот анализатор состоит из двух concentрических цилиндров. Энергия электронов, проходящих через щели и попадающих в детектор, определяется напряжением между обкладками цилиндрического конденсатора U . Измерением этого напряжения осуществляется развертка спектра. Кроме него, на цилиндр подается модулирующее переменное напряжение с амплитудой $\Delta \ll U$. С помощью подачи модулирующего сигнала производится аппаратное дифференцирование спектра: сигнал, поступающий с выхода синхронного усилителя, пропорционален $dN(E)/dE$. Использование модуляционной методики позволяет значительно повысить величину отношения сигнал/шум в регистрируемом спектре.

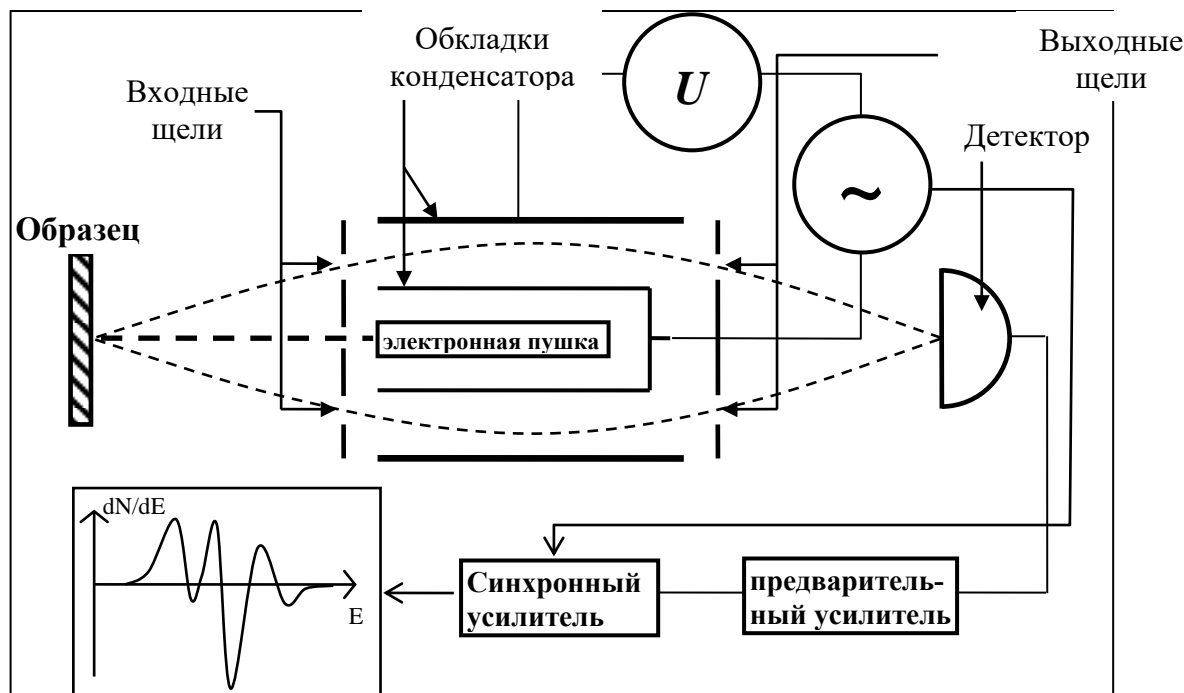


Рис.3.10. Схема энергетического анализатора типа цилиндра Венальда.

В современных электронных спектрометрах чаще применяется *полусферический анализатор* энергий (ПСА), схема которого представлена на рис. 3.10. Этот анализатор состоит из коллиматора, где электронный пучок становится параллельным и фокусируется, и полусферического конденсатора.

Уравнение анализатора выглядит следующим образом:

$$eV_0 = E \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right), \quad (3.4)$$

где V_0 – напряжение между полусферическими электродами, E – энергия пропускания электронов, R_1 и R_2 – радиусы внутренней и внешней сферы энергоанализатора.

Развертка спектра в полусферическом анализаторе энергий может осуществляться двумя способами. В режиме *постоянного задерживающего потенциала* между входной и промежуточной линзой подается постоянное напряжение задержки ϕ_s , а развертка по энергии электронов производится изменением напряжения между полусферами (рис. 3.11). Этот режим удобен для анализа электронов с малыми энергиями (до 150 эВ), так как в этом случае задерживающим напряжением отсекается интенсивный пик низкоэнергетичных вторичных электронов, и, как следствие, повышается чувствительность и разрешение.

В режиме *постоянного потенциала полусферических электродов* напряжение между полусферическими электродами V_0 остается постоянным, а развертка по энергии электронов осуществляется изменением напряжения задержки. Этот режим удобен для детектирования электронов с энергиями свыше 150 эВ.

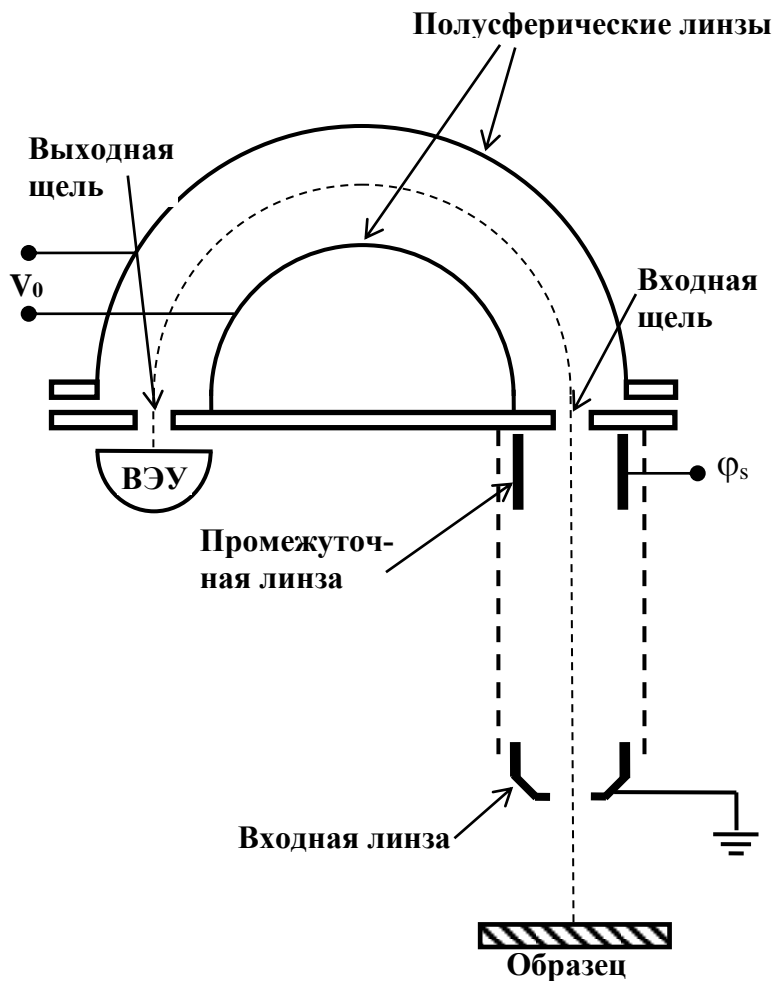


Рис.3.11. Схематическое изображение полусферического энергоанализатора.

В качестве детекторов на выходе анализатора используются вторичные электронные умножители (ВЭУ). Одна из конструкций ВЭУ представляет собой свернутую в спираль стеклянную трубку (рис. 3.12), внутренняя стенка которой покрыта материалом с высоким коэффициентом выхода вторичных электронов. При многократном соударении электронов в ВЭУ образуется электронная лавина, которая формирует импульс тока, регистрируемый счетной электронной схемой.

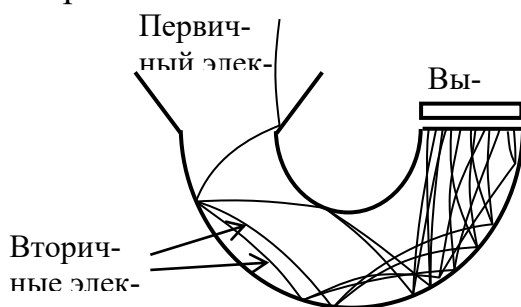


Рис. 3.12. Схема вторичного электронного умножителя (ВЭУ).

Импульсный, электронно-счетный режим регистрации Оже-электронов часто применяется в современных спектрометрах с компьютерным управлением. При этом получается Оже-спектр в интегральной форме $N(E)$. Для того, чтобы произвести аппаратное дифференцирование спектра, модулирующий сигнал может подаваться как между полусферическими электродами, так и на промежуточную линзу.

Основные отличия двух наиболее широко используемых анализаторов, АЦЗ и ПСА, заключаются в следующем. В АЦЗ полный телесный угол сбора электронов составляет около 1 ср, тогда как в ПСА он составляет около 10^{-2} ср. Таким образом "светосила" АЦЗ примерно в 100 раз больше, чем у ПСА. Естественно, что больший угол сбора приводит к увеличению интенсивности сигнала в спектрометрах с анализатором в виде цилиндрического зеркала. Однако, разрешающая способность спектрометра с ПСА обычно в 2 – 3 раза лучше для того же отношения сигнала к шуму в спектре, чем при использовании цилиндрического зеркала.

3.3. Методика подготовки образцов

Перед проведением исследований методом электронной Оже-спектроскопии поверхность образца необходимо специальным образом подготовить. Как было сказано выше, Оже-электроны эмитируются из поверхностного слоя (толщиной порядка 0.5-2 нм). Следовательно, при наличии на поверхности образца адсорбата и/или окисла, спектр будет содержать линии адсорбата (в частности, углерода) и кислорода, информация о составе анализируемого образца будет искаженной.

Существует ряд способов препарирования поверхности.

1. Термический отжиг в вакууме позволяет для некоторых веществ, не критичных к высоким температурам, удалить как пленку адсорбата, так и оксидную пленку.

2. Скалывание образца в вакууме позволяет получить моноатомно-чистую поверхность. Этот метод особенно хорошо подходит для анализа монокристаллов, имеющих плоскость спайности, таких, например, как GaAs.

3. Ионное травление – стандартный метод очистки поверхности от загрязнений и окисла. Принцип этого метода заключается в распылении поверхностного слоя твердого тела под действием бомбардировки ионами инертного газа (обычно Ar) с энергией ~ 5 кэВ, для чего в состав Оже-спектрометра обычно входит ионная пушка.

Ионное травление в ЭОС используется не только для очистки поверхности образцов перед измерением, но и для получения профилей изменения состава образца по глубине. Ионный пучок создает на поверхности образца кратер (рис. 3.13), диаметр которого (обычно 5-20 мм) намного больше диаметра электронного зонда ($\sim 0,5$ мм). Профиль концентрации по глубине получают путем непрерывной регистрации элементного состава на дне кратера в ходе распыления (или после прекращения травления). Ионная бомбардировка, проводимая одновременно с электронной, оказывает малое влияние на Оже-анализ, поскольку число вторичных электронов, возбуждаемых ионным пучком, намного меньше, чем при возбуждении первичным электронным пучком.

При послойном анализе разрешение по глубине определяется несколькими факторами. К ним относятся однородность ионного пучка на исследуемом участке поверхности, глубина выхода Оже-электронов и однородность образца. Потерями в разрешении из-за неоднородности ионного пучка можно пренебречь в тех случаях, когда его размеры велики по сравнению с электронным пучком. Вклад глубины выхода составляет несколько ангстрем и остается постоянным в процессе распыления.

Наиболее важным фактором, ограничивающим разрешение по глубине, является неоднородность образца, обусловленная неодинаковой толщиной тонких пленок на исследуемых поверхностях, наличием поликристаллических зерен, сравнимых по размерам с толщиной пленки, а также образованием выделений элементов пленки. Эти артефакты можно устранить, применив метод деконволюции к полученному профилю концентрации.

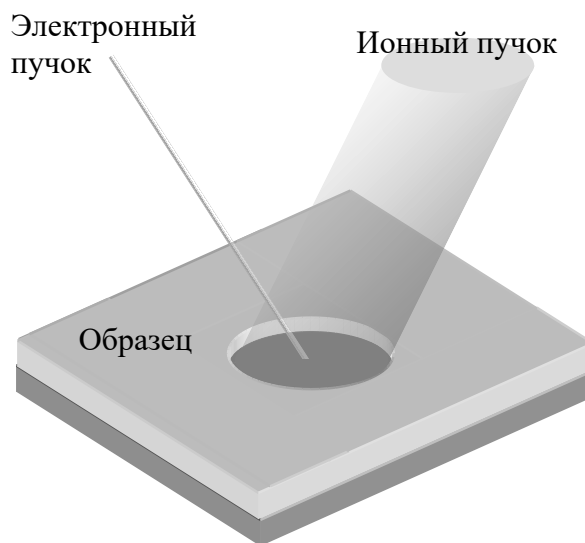


Рис. 3.13. Послойный элементный анализ методом ЭОС с ионным травлением.

Непрерывная регистрация спектра в процессе ионного травления применяется также для контроля очистки поверхности. Уменьшение и последующее исчезновение линии углерода (если углерод не входит в состав исследуемого образца) свидетельствует об удалении адсорбата, кислорода – о полном стравливании окисла.

3.4. Качественный и количественный анализ

Цель качественного анализа поверхности твердых тел методом ЭОС – определить наличие того или иного элемента, получить, если это возможно, информацию о химических связях этого элемента с компонентами матрицы и дать приблизительную оценку его концентрации.

Количественный анализ методом ЭОС применяется для определения концентрации присутствующих на поверхности элементов с указанием границ доверительного интервала или стандартного отклонения для измеренной величины содержания компонента. Точность элементного анализа определяется возможностями используемой методики анализа.

Качественный анализ. После записи Оже-спектра необходимо определить, каким именно химическим элементам соответствуют зарегистрированные максимумы спектра. Для такой идентификации используются справочники с таблицами энергий Оже-переходов и атласы эталонных Оже-спектров.

В процессе обработки и анализа Оже-спектров широко используются такие методы численного анализа экспериментальных данных, как вычитание фона (рис.3.13), фильтрация шума, дифференцирование спектра $N(E)$ (см. рис. 3.14) сглаживание, усреднение, аппроксимация формы линии функцией Гаусса:

$$G(x) = \frac{I}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.5)$$

(рис.3.14а), а также разделение близко расположенных пиков. Программные средства для обработки Оже-спектров обычно включают основные методы численного анализа, часто используемые в спектроскопии, а также базы данных об энергиях и относительной интенсивности Оже-переходов.

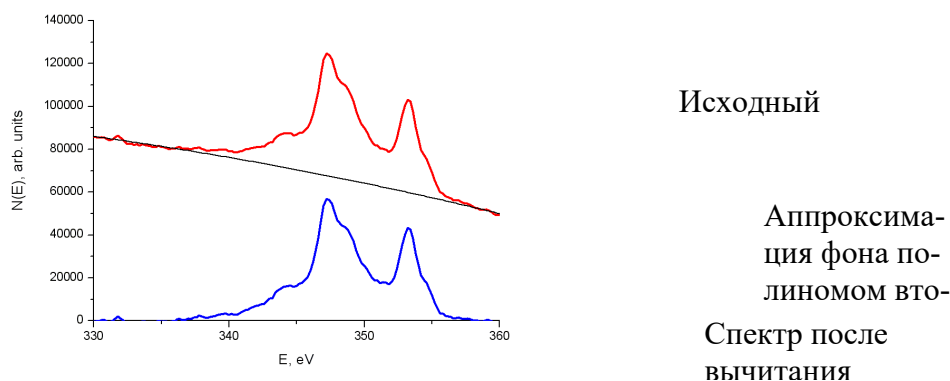


Рис.3.14. Пример первичной обработки Оже-спектра образца серебра при помощи программы Origin 6.1: вычитание фона.

При использовании функции Гаусса для описания линий в интегральных спектрах $N(E)$ под энергией максимума E_m понимают положение максимума (значение параметра x_0) подгоночной гауссианы. Ширину пика ΔE оценивают как полную ширину гауссианы на уровне 1/2 максимума (FWHM – Full Width at Half Maximum) $\Delta E = 2\sigma$. В качестве интенсивности линий берут амплитуду A или интегральную интенсивность I (площадь под гауссианой).

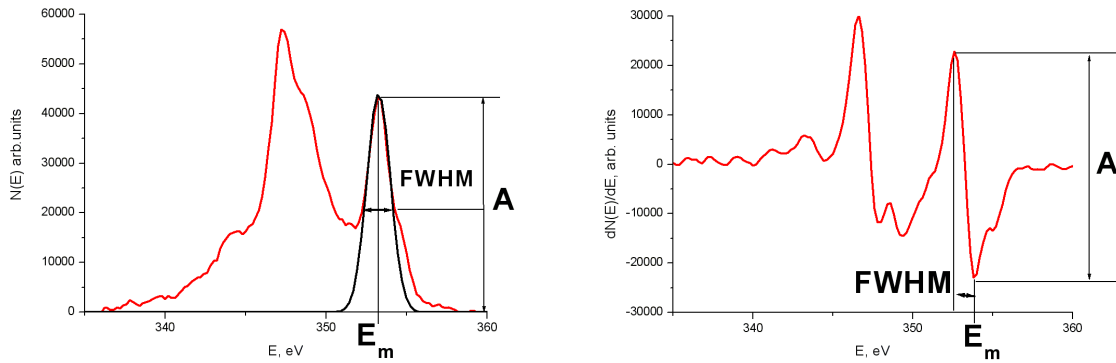


Рис. 3.15. К определению параметров спектральных линий

В дифференциальных спектрах dN/dE (рис. 3.15б) под величиной E_m понимают спектральное положение минимума, ширина пика определяется как расстояние между максимумом и минимумом по шкале энергий, интенсивность (амплитуда) – как разность значений в максимуме и в минимуме, под интегральной интенсивностью пика понимают амплитуду, умноженную на ширину.

В результате измерений и математической обработки полученных спектров по положениям пиков, не проводя дополнительных измерений, можно качественно определить наличие того или иного элемента на поверхности и его приблизительную концентрацию. В ряде случаев, при регистрации химсдвигов можно определить химическую форму определяемого элемента.

Количественный анализ. Для проведения количественного анализа методом ЭОС необходимо установить связь между током Оже-электронов данного элемента и концентрацией этого элемента в поверхностной области. Ток Оже-электронов, возникающих в результате Оже-перехода WXY в элементе α можно записать в виде:

$$I_{\alpha}(WXY) = \int_{\Omega} \int_{E_w}^{E_p} \int_0^{\infty} I_p(E, Z) \sigma_{\alpha}(E, E_w) N_{\alpha}(Z) \gamma_{\alpha}(WXY) \exp\left(-\frac{Z}{\lambda}\right) d\Omega dE dZ, \quad (3.6)$$

где Ω – возбуждаемый объем, E – энергия Оже-электронов (распределение энергий Оже-электронов Гауссово или Лоренцево), E_p и $I_p(E, Z)$ – энергия и плотность возбуждающего потока первичных электронов, E_w – энергия внутреннего уровня W , $\sigma_{\alpha}(E, E_w)$ – сечение ионизации внутреннего уровня W ,

$N_\alpha(Z)$ – атомная концентрация элемента α на глубине Z от поверхности, λ – глубина выхода Оже-электронов, $\exp(-Z/\lambda)$ – вероятность выхода Оже-электрона, $\gamma_\alpha(WXY)$ – вероятность Оже-перехода WXY . Для простоты предполагается двумерная однородность элементного состава в слоях, параллельных поверхности.

Для дальнейшего уточнения можно предположить трехмерную однородность химического состава в области, где значительна вероятность выхода. Кроме того, имеет смысл разделить плотность возбуждающего потока на две компоненты: $I_p(E, Z) = I_p + I_B(E, Z)$, где I_p – первичный возбуждающий поток, $I_B(E, Z)$ – возбуждающий поток, вызванный рассеянными первичными электронами. Тогда можно написать:

$$I_\alpha(WXY) = I_p T N_\alpha \gamma_\alpha(WXY) \sigma_\alpha(E, E_w) \lambda (1 + R_B), \quad (3.7)$$

где R_B – коэффициент обратного рассеяния, а T – пропускание анализатора.

Чтобы проводить количественный анализ на основе формулы (3.7), необходимо знать с требуемой точностью сечение ионизации, выход Оже-электронов и коэффициент обратного рассеяния. Кроме того, нужно точно измерить абсолютные значения тока Оже-электронов. Анализ усложняется и шероховатостью поверхности, которая обычно уменьшает выход Оже-электронов по сравнению с гладкой поверхностью. Поскольку все эти требования нельзя выполнить в условиях обычного лабораторного Оже-анализа, количественный анализ, основанный на теоретическом определении физических величин, пока что практически невозможен. Тем не менее, существует ряд методов, которые делают возможным количественный анализ методом ЭОС.

1) Метод внешних эталонов.

В этом методе Оже-спектры исследуемого образца сравнивают со спектрами эталона, содержащего интересующий элемент с известной концентрацией. Концентрацию элемента α в исследуемом образце N_α^P можно определить по концентрации этого элемента в эталоне N_α^S , пользуясь формулой (3.7):

$$\frac{N_\alpha^P}{N_\alpha^S} = \frac{I_\alpha^P \lambda^S}{I_\alpha^S \lambda^P} \left(\frac{1 + R_B^S}{1 + R_B^P} \right) \quad (3.8)$$

Важным преимуществом такого метода является то, что не нужно знать сечение ионизации и выход Оже-электронов, т.е. все сводится к относительным измерениям. Если состав исследуемого образца близок к составу эталона, то глубина выхода и коэффициент обратного рассеяния выпадают из формулы (8), и все сводится к измерению отношения токов. Очевидно, что все сказанное справедливо, если измерения с исследуемым и эталонным образцами проводятся в одинаковых условиях.

Если образец и эталон различаются по составу, то нужно по возможности более точно учесть влияние матрицы на коэффициент обратного рассеяния и на глубину выхода. Кроме того, если из-за различий в матрице изме-

нится форма Оже-пика, то высота Оже-пика в дифференцированном Оже-спектре не может служить точной относительной мерой Оже-тока.

Коэффициент обратного рассеяния можно оценить, сравнив кривые зависимости выхода Оже-электронов от E_p с теоретическими зависимостями сечения ионизации от E_p или с данными, характеризующими выход Оже-электронов в зависимости от E_p для газов, ибо в случае газов коэффициент обратного рассеяния пренебрежимо мал. Коэффициент обратного рассеяния увеличивается с ростом плотности матрицы и энергии первичных электронов. При наличии данных о коэффициенте обратного рассеяния в форме $R_B(E_p, E_w, D)$, где D – массовая плотность матрицы, можно обеспечить достаточную точность для количественного анализа.

2) Метод коэффициентов элементной чувствительности.

Менее точным, но весьма ценным методом количественного анализа является метод, основанный на введении коэффициентов элементной чувствительности. Полагая, что для каждого элемента можно ввести определенный коэффициент чувствительности, атомную концентрацию элемента X записывают в виде:

$$N_x = \frac{I_x}{S_x \sum_{\alpha=1}^N \frac{I_\alpha}{S_\alpha}}, \quad (3.9)$$

где S_α , S_x – коэффициенты относительной чувствительности к элементу α и x , соответственно. Очевидно, что, вводя коэффициенты чувствительности, не зависящие от матрицы, мы пренебрегаем изменением обратного рассеяния и глубины выхода в зависимости от материала, и, следовательно, метод, в общем, является полуколичественным. Два важных преимущества такого метода – отсутствие эталонов и нечувствительность к шероховатости поверхности. Последнее объясняется тем, что все Оже-пики одинаковым образом зависят от топографии поверхности.

3) Метод учета коэффициентов выхода.

Интенсивность линии интересующего элемента в этом методе относится не к суммарной интенсивности всех линий, наблюдаемых в Оже-спектре, а к интенсивности линии эталона. Для каждого элемента можно ввести определенный коэффициент выхода D (зависящий от энергии первичного пучка и от матрицы). Коэффициентом выхода называется количество эмитированных Оже-электронов в расчете на один первичный электрон. Атомная концентрация элемента X рассчитывается путем сравнения интенсивности его линии I_x с интенсивностью линии эталона I_{et} , измеренной в тех же условиях:

$$N_x = \frac{I_x}{D_x} \frac{D_{et}}{I_{et}}, \quad (3.10)$$

где D_x и D_{et} – коэффициенты выхода Оже-электронов для исследуемого и эталона, соответственно. В качестве эталона в методе ЭОС обычно используется серебро (линия MVV, $E_m = 354$ eV). Значения коэффициентов выхода

для каждого элемента для разных значений E_p (энергии первичного пучка) приведены в справочниках.

3.4.1. Методика эксперимента

Образец для исследования представляет собой пленку сильно легированного твердого раствора Si_xGe_{1-x} толщиной 1,3 мкм, выращенную на германиевой подложке ориентации (111) методом газофазной эпитаксии.

3.4.2. Описание экспериментальной установки

Сверхвысоковакуумная система Omicron Multiprobe STM предназначена для исследования морфологии и химического состава поверхности твердых тел методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и электронной спектроскопии.

Система состоит из аналитической камеры объемом ~150 л (рис.3.16а, 3.16б, поз.11), изготовленной из немагнитной нержавеющей стали, специально предназначенной для прецизионной электронной спектроскопии. В рабочем объеме ионно-геттерным (рис.3.16б, поз.24) и титановым сублимационным (рис.3.15б, поз.23) насосами поддерживается давление ~ 10^{-10} Торр. Турбо-молекулярный насос (рис.3.16а, 3.16б, поз.26) служит для откачки системы после развакуумирования и при работе ионной пушки (рис.3.15, поз.9), а также для откачки шлюзовой камеры (рис.3.16, поз.21), через которую загружаются образцы (рис.3.15в, поз.19). Предварительный вакуум в магистрали создается роторно-пластинчатым форвакуумным насосом (рис.3.15б, поз.27) через ловушку из активированного алюминия, которая предотвращает попадание паров масла из форвакуумного насоса в турбо-молекулярный насос.

Для возбуждения Оже-электронов применяется электронная пушка ЕКФ-300 (рис.3.16, поз.10) с вольфрамовым катодом (ускоряющее напряжение до 5 кВ, ток пучка до 5 μ А). Фокусировка пучка осуществляется одной электростатической линзой. Диаметр электронного пучка составляет 0.5 – 1 мм. Для позиционирования электронного зонда на образце применяются отклоняющие пластины,

Система включает в себя ионную пушку ISE-10 (рис.3.15, поз.9) для очистки образцов ионным распылением и профилирования состава по глубине (ускоряющее напряжение до 5 кВ, ток пучка до 30 μ А, диаметр пучка может варьироваться в пределах 1-25 мм). Отклоняющая система в данной конструкции отсутствует, поэтому позиционирование ионного пучка в необходимой области образца производится с помощью манипулятора (рис.3.16б, 3.16в, поз.17).

Особенностью конструкции пушки ISE-10 является то, что газ, используемый для травления, подается из резервуара через клапан-напекатель непосредственно в ионизационную камеру пушки, а не в вакуумный объем. При этом одновременно происходит откачка газа при помощи турбовакуум-

ного насоса, так, что во время травления в вакуумной камере сохраняется динамическое равновесие (режим дифференциальной откачки). Преимуществом такого режима является меньшее загрязнение вакуумного объема, меньшее давление в вакуумной камере, а также большая эффективность ионизации газа. Все это позволяет использовать различные (не только инертные) газы, включая кислород.

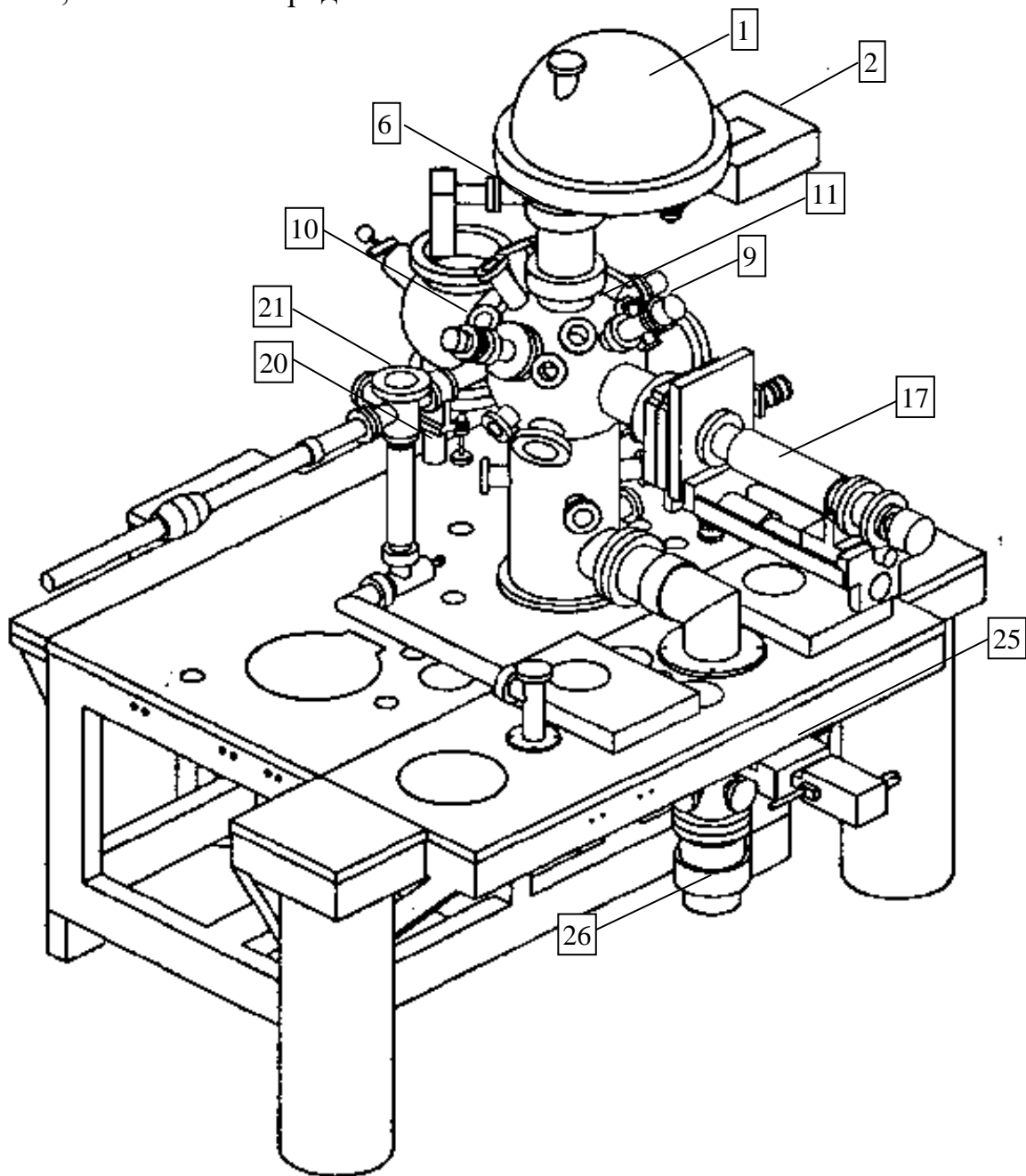


Рис.3.16а. Общий вид сверхвысоковакуумной системы Omicron Multiprobe S™.

Для регистрации спектра Оже-электронов служит полусферический анализатор энергий электронов ЕА-125 (рис.3.15, поз.1) с радиусом полусферического конденсатора 125 мм. При помощи коллиматора (рис.3.15, поз.6), состоящего из 4-х электростатических линз, электронный пучок фокусируется на входную щель анализатора (рис.3.16в, поз.3). Кроме того, с помощью фокусирующих линз коллиматора у анализатора можно менять угол сбора

анализируемых электронов. Анализатор содержит набор входных (рис.3.16в, поз.3) и выходных (рис.3.16в, поз.4) щелей различного размера, позволяющих менять разрешение и чувствительность прибора. Детектирование осуществляется пятиканальным (5 ВЭУ) блоком регистрации (рис.3.16б, поз.5). Диапазон регистрируемых энергий электронов составляет 0 – 2000 эВ.

1 – полусферический анализатор энергий электронов ЕА-125; 2 – блок обработки импульсов ВЭУ; 3 – входные щели; 4 – выходные щели; 5 – блок ВЭУ; 6 – коллиматор; 7 – входная линза; 8 – промежуточная линза; 9 – ионная пушка ISE-10; 10 – электронная пушка ЕКФ-300; 11 – аналитическая камера; 12 – стойка для блоков управления; 13 – блок управления энергоанализатором ЕАС 2000; 14 – блок питания ВЭУ; 15 – блок управления ионной пушкой ISE-10; 16 – блок управления электронной пушкой ЕКФ-300; 17 – манипулятор; 18 – подложкодержатель; 19 – образец; 20 – шиббер загрузочной камеры; 21 – загрузочная камера; 22 – ионизационная лампа; 23 – титановый сублимационный насос; 24 – ионно-геттерный насос; 25 – шиббер турбомолекулярного насоса; 26 – турбо-молекулярный насос; 27 – роторно-пластинчатый форвакуумный насос; 28 – компьютер управления; 29 – блок приема и обработки информации; 30 – оптоволоконная линия передачи сигнала.

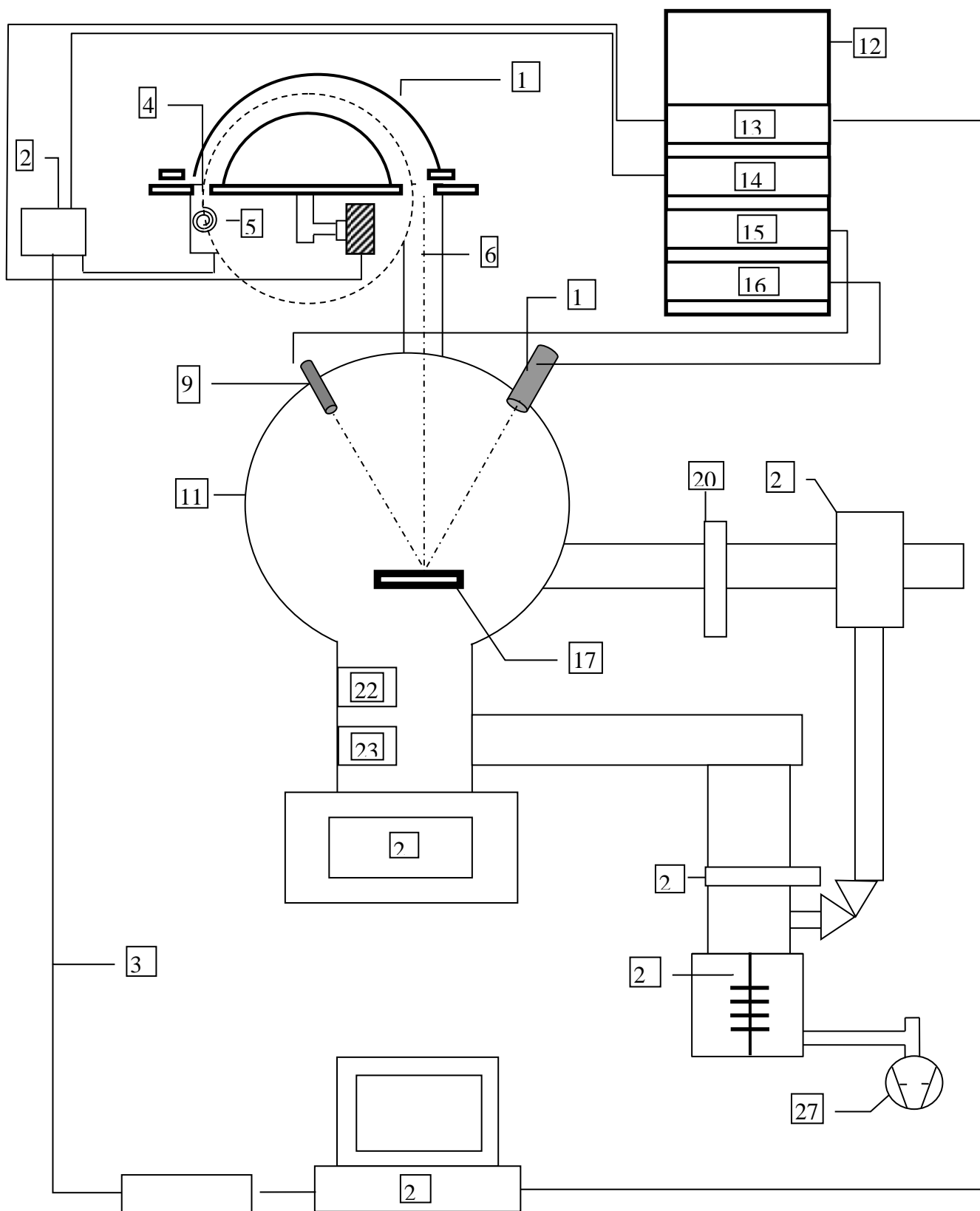


Рис. 3.16,б. Функциональная схема сверхвысоковакуумной системы Omicron Multiprobe S™

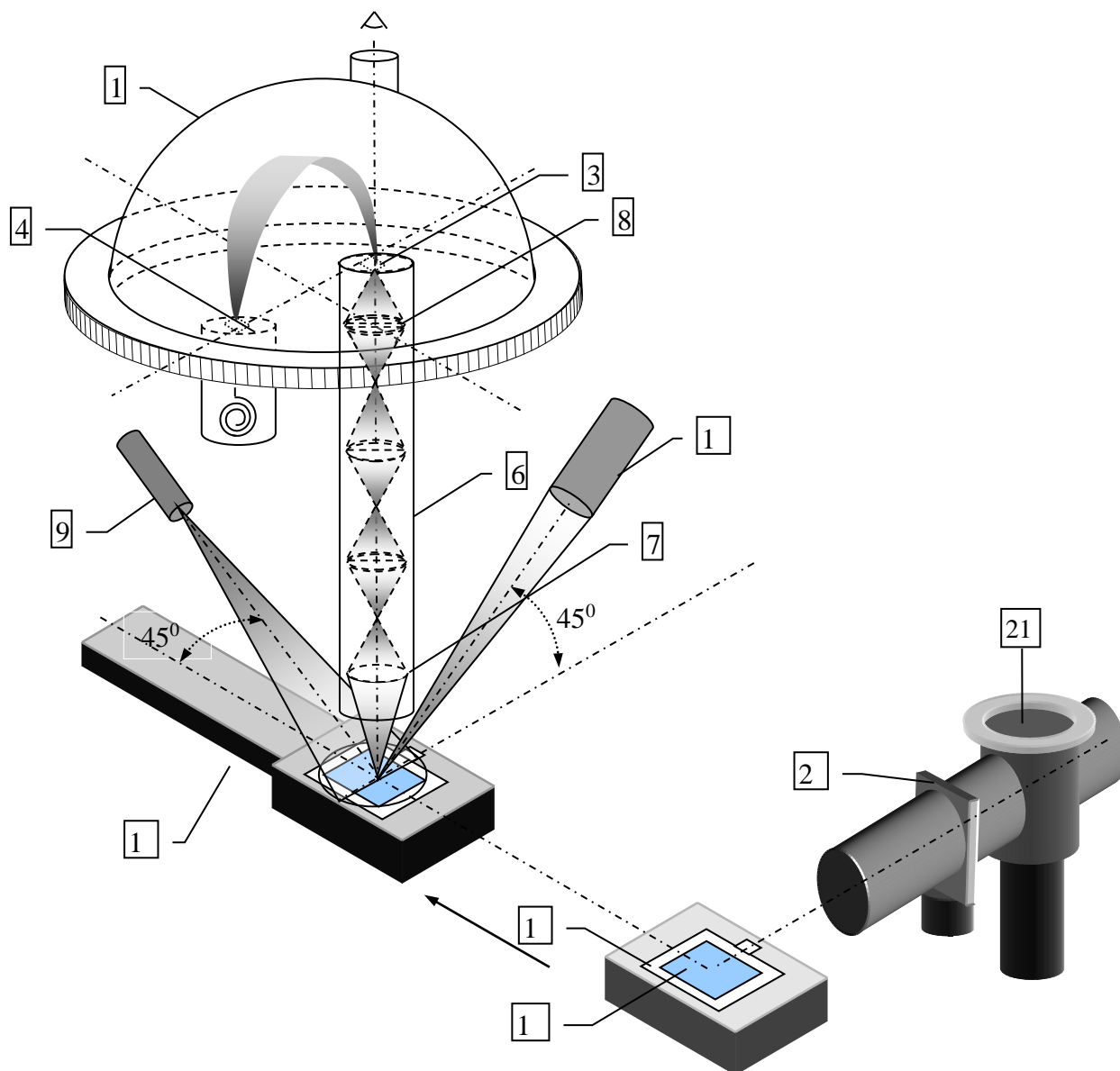


Рис. 3.16,в. Схема взаимного расположения элементов Оже-спектрометра в составе сверхвысоково-вакуумной системы Omicron MultiProbe S™.

ВЭУ работают в импульсном электронносчетном режиме. Каждый электрон, попадающий на вход ВЭУ, порождает отдельный электрический импульс в цепи регистрации. С целью гальванической развязки высоковольтных цепей регистрации и низковольтных цепей компьютерного интерфейса, используются оптоволоконная связь (рис.3.16б, поз.30) между блоком обработки импульсов ВЭУ (рис.3.16а, 3.16б, поз.2) и блоком приема и обработки информации (рис.3.16б, поз.29), связанным с компьютером управления (рис.3.16б, поз.28), стандартным интерфейсом RS-232.

В камере имеется магнитный транспортер для перемещения образцов из шлюзовой камеры в аналитическую и манипулятор (держатель образца), который обеспечивает трехмерное позиционирование образца относительно точек фокуса электронной пушки, ионной пушки и входной линзы полусферического энергоанализатора (рис.3.15в, поз.7). В головке манипулятора, в

которой помещается стандартный подложкодержатель, имеется электрический нагреватель косвенного нагрева для отжига образцов в вакууме (до 770°C), а также контакты для нагрева образца прямым пропусканием тока.

Образцы крепятся на специальный подложкодержатель стандартной формы и размеров (рис.3.17), который в свою очередь загружается в камеру. Крепление может осуществляться с помощью специальной проводящей эпоксидной смолы, совместимой со сверхвысоким вакуумом, а также с помощью зажимов из материала, который совместим с вакуумом: нержавеющая сталь, медь, титан, молибден, тантал, вольфрам.

Для точного позиционирования образца относительно электронного и ионного пучков и оптической оси и точки фокуса анализатора может быть применен люминофор, который в виде суспензии порошка ZnS в изопропиловом спирте особой чистоты (его можно совмещать с вакуумом) наносится

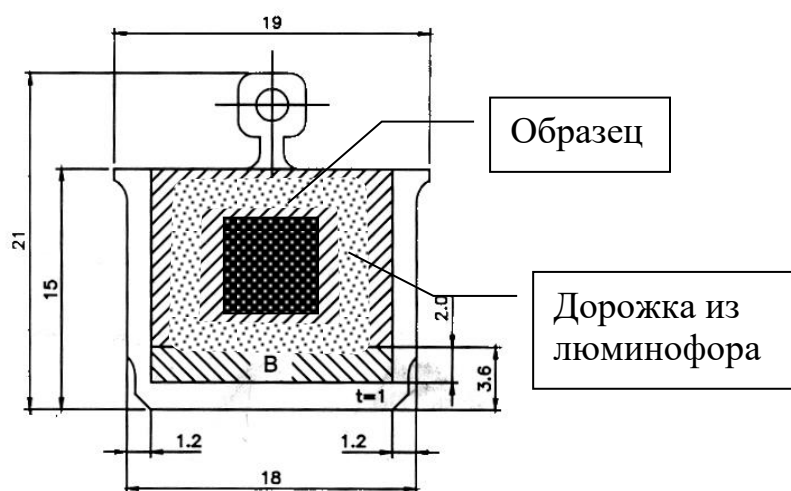


Рис. 3.17. Крепление образца на стандартном подложкодержателе.

в виде дорожки вокруг образца (рис.3.17). Наблюдая свечение люминофора в точке падения на него электронного пучка через специальное окно в верхней части анализатора, расположенное на оптической оси коллиматора (рис.3.15, поз.6), с помощью ручек отклонения луча x , y совмещают пятно с оптической осью. Наблюдая интенсивность линии Zn в Оже-спектре, совмещают плоскость образца с фокальной плоскостью входной линзы коллиматора, корректируя при этом положение точки падения электронного луча. Интенсивность сигнала измеряется с помощью вольтметра В7 – 40/4, подключенного к аналоговому выходу блока сбора и обработки информации. Затем образец при помощи манипулятора устанавливается так, чтобы электронный пучок был направлен в выбранную точку на его поверхности, при этом нужно учесть разницу высот поверхностей люминофора и образца. Окончательную настройку положения и фокуса электронного луча производят по максимуму сигнала какой-либо линии в Оже-спектре. С помощью люминофора также контролируют положение и однородность ионного пучка.

3.4.3. Растровая Оже-электронная спектроскопия

Оже-электронная спектроскопия дает нам информацию об элементном составе участка поверхности тела, размеры которого в первом приближении определяются размерами самого электронного зонда (пучка первичных электронов). Перемещая электронный зонд по поверхности, можно получить данные о распределении элементов на ней в разных точках. В оже-спектрометрах первого поколения диаметр электронного пучка составлял десятые (в лучшем случае сотые) доли миллиметра. Поэтому и пространственное разрешение было того же порядка.

В настоящее время выпускаются так называемые сканирующие оже-спектрометры, в которых два прибора объединены вместе. Основой такого комплекса является сканирующий (растровый) электронный микроскоп (РЭМ), в котором электронный пучок очень малого диаметра (несколько нанометров) передвигается в двух перпендикулярных направлениях, засвечивая определенный участок поверхности (точно так же, как в обычной телевизионной трубке). Величина возникающего при этом тока вторичных электронов зависит от различных свойств поверхности. Таким образом, в каждый момент времени вторичные электроны несут информацию с участка, определяемого размерами электронного пучка. Визуализация картины осуществляется с помощью электронно-лучевой трубки (подобной телевизионной), в которой синхронно с электронным зондом движется свой электронный пучок. Если сигнал, пропорциональный току вторичных электронов, подать на модулирующий электрод электронной пушки трубки, то на экране мы увидим изображение поверхности в так называемом режиме вторичных электронов. Такой прибор позволяет получить картину, отражающую эмиссионные свойства. При этом сказать что-либо об элементном составе оказывается непростой задачей.

Если наряду с коллектором, служащим для сбора вторичных электронов, установить энергоанализатор, то получится прибор, на котором можно получать изображение поверхности не только во вторичных электронах, но и в оже-электронах. Для этого энергоанализатор необходимо настроить на энергию интересующих нас оже-электронов, а на экране мы увидим распределение соответствующего элемента на поверхности. Если мы хотим получить информацию о распределении всех примесей, надо поочередно настраиваться на другие энергии оже-электронов. На рис. 3.18 приведено упрощенное схематическое изображение такого комбайна.

Существенным отличием сканирующего оже-спектрометра от обычного РЭМа является конструкция вакуумной системы, позволяющая достигать давлений $p < 10^{-8}$ Па (в обычных РЭМах $p \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ Па). Такой сверхвысокий вакуум необходим по той причине, что глубина выхода оже-электронов составляет (0,5–1) нм и любые загрязнения, в том числе и адсорбированные из остаточной атмосферы аналитической камеры частицы, приводят к сильному искажению результатов.

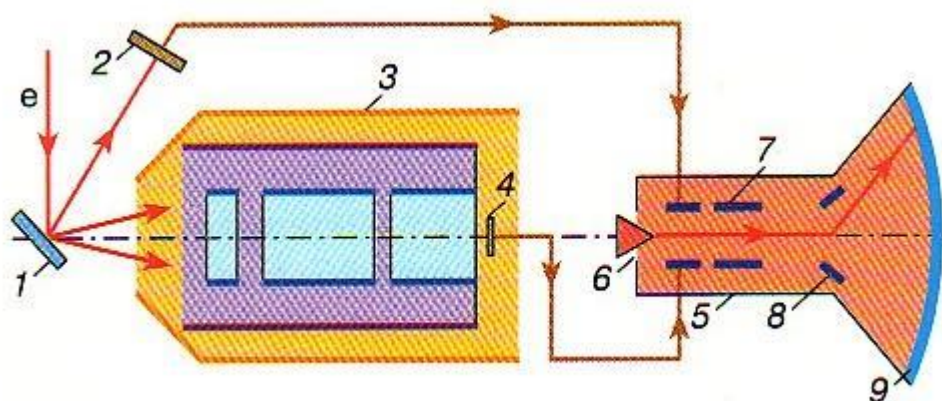


Рис. 3.18. Схематическое изображение растрового оже-спектрометра: 1 – образец, 2 – коллектор для сбора вторичных электронов, 3 – энергоанализатор, 4 – детектор энергоанализатора, 5 – электронно-лучевая трубка, 6 – катод электронной пушки, 7 – модулятор электронной пушки, 8 – отклоняющие пластины электронно-лучевой трубки, служащие для получения раstra, 9 – экран электронно-лучевой трубки.

3.4.4. Применение Оже-спектроскопии

Традиционные области применения ОЭС - изучение процессов адсорбции и десорбции на поверхностях твердых тел, коррозии, явлений, происходящих при поверхностном гетерогенном катализе, контроль за чистотой поверхности в различных технологических процессах.

С появлением сканирующих оже-спектрометров ОЭС широко используется и в микроэлектронике, в том числе для выявления причин отказа различных элементов микросхем.

Этот список применений можно продолжать сколько угодно, поскольку буквально с каждым днем у этой уникальной методики открываются новые возможности.

Сделана попытка в доступной и наглядной форме рассказать об одной из основных методик исследования поверхностей твердых тел - оже-электронной спектроскопии. Кратко описаны физические явления, лежащие в основе метода, показано, каким образом извлекается информация о составе поверхности и как проводить количественный анализ. Также указаны основные области применения ОЭС, которые непрерывно расширяются по мере совершенствования самого метода. Примером этого может служить появление сканирующей оже-спектроскопии, позволяющей получать карты распределения различных элементов с разрешением в несколько десятков нанометров, в результате чего стало возможно использовать ОЭС в микроэлектронике. Современные приборы дополнительно снабжены источниками ускоренных ионов, которые могут послойно стравливать образцы. Благодаря этому появилась возможность проводить трехмерный анализ состава объектов. Следует отметить, что в настоящее время удастся получать недифференцированные оже-спектры, что существенно упрощает изучение тонкой структуры самих оже-линий, которая связана с наличием химических связей. Таким

образом, ОЭС в перспективе может превратиться из метода анализа элементного состава в количественный метод анализа химического состава поверхности, что сделает его еще более универсальным инструментом.

4. Вторично-ионная масс-спектрометрия

Возможности получения сведений о составе внешнего атомного слоя твердого тела значительно расширились в связи с разработкой и усовершенствованием метода вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) и других методов. Большинство таких методов близки к тому, чтобы анализировать саму поверхность, поскольку основная информация о составе материала поступает из его приповерхностной области толщиной порядка 10Å , а чувствительность всех таких методов достаточна для обнаружения малых долей моноатомного слоя большинства элементов.

Взаимодействие быстрых ионов с твердым телом приводит к выбиванию атомов и молекул материала, как в нейтральном, так и в заряженном состоянии. На таком явлении сравнительного эффективного образования заряженных частиц (вторичных ионов) и на принципе высокочувствительных масс-спектрометрических измерениях и основан метод ВИМС. Хотя у него, как у любого другого метода, имеются свои недостатки, только он один дает столь широкие возможности исследования и поверхности, и объема твердого тела в одном приборе. Наиболее важными характерными особенностями метода, которые вызывают повышенный интерес к нему, являются очень низкий порог чувствительности для большинства элементов (меньше 10^{-4} моноатомного слоя), измерение профилей концентрации малых количеств примесей с разрешением по глубине меньше 50Å , разрешение по поверхности порядка микрометра, возможность изотопического анализа и обнаружение элементов с малыми атомными номерами (H, Li, Be и т. д.)

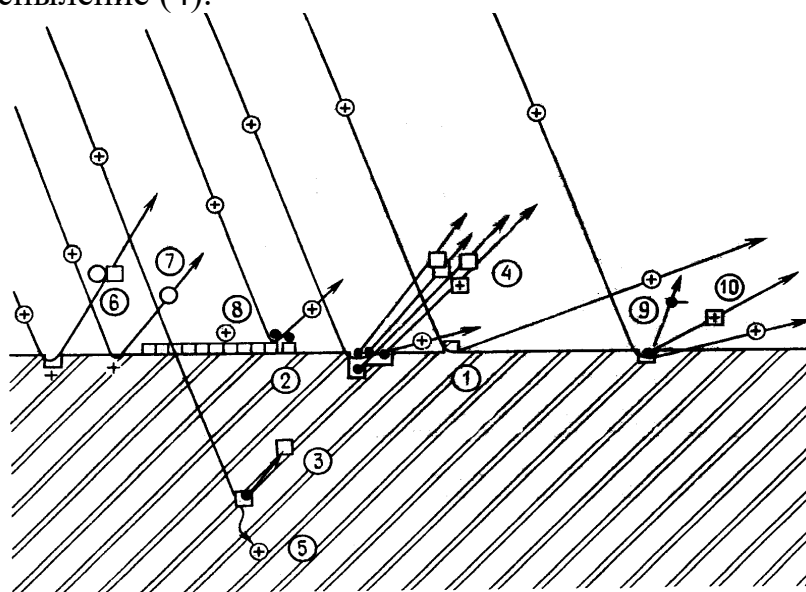
4.1. Взаимодействие ионов с веществом

В этом разделе рассматривается поведение ионов высоких энергий ($1 - 100\text{кэВ}$), попадающих на поверхность твердого тела. Рис.4.1 иллюстрирует 10 разновидностей взаимодействия ионов с поверхностью [2]. Падающий ион может обратно рассеиваться атомом или группой атомов бомбардируемого образца (1). Процесс обратного рассеяния обычно приводит к отклонению траектории иона от первоначального направления после столкновения и к обмену энергией между ионом и атомом мишени. Обмен энергией может быть упругим и неупругим в зависимости от типа взаимодействующих частиц и энергии иона.

Импульс иона может быть достаточно велик для того, чтобы сместить поверхностный атом из положения, где он слабо связан с кристаллической структурой образца, в положение, где связь оказывается сильнее (2). Этот процесс называется атомной дислокацией. Ионы с более высокими энергиями могут вызывать внутренние дислокации в толще образца (3). Если соударяющиеся с поверхностью образца ионы передают настолько большой

импульс, что полностью освобождают от связей один или несколько атомов, происходит физическое распыление (4).

Ионы могут проникать в кристаллическую решетку и захватываться там, израсходовав свою энергию (ионная имплантация) (5). В результате химических реакций ионов с поверхностными атомами на поверхности образуются новые химические соединения, причем самый верхний слой атомов может оказаться в газообразном состоянии и испариться (химическое распыление) (6). Бомбардирующие положительные ионы в результате процесса оже-



- | | |
|-----------------------------|----------------------------------------------|
| ① Рассеяние ионов на атомах | ⑥ Химическое распыление |
| ② Поверхностные дислокации. | ⑦ Перенос заряда |
| ③ Внутренние дислокации | ⑧ Адсорбция ионов |
| ④ Физическое распыление | ⑨ Эмиссия электронов |
| ⑤ Ионная имплантация | ⑩ Эмиссия поверхностных ионизированных ионов |

Рис.4.1. Виды взаимодействий ионов с твердым телом [2].

нейтрализации могут приобретать на поверхности электроны и отражаться от нее в виде нейтральных атомов (7). Ионы могут оказаться связанными с поверхностью образца (адсорбированными) (8). При ионной бомбардировке металлических поверхностей в определенных условиях возможно возникновение вторичной электронной эмиссии (9). Наконец, если поверхностные атомы возбуждаются до ионизированных состояний и покидают образец, имеет место вторичная ионная эмиссия (10).

Замедляясь, ион передает энергию твердому телу. При анализе процессов потери энергии удобно различать два основных механизма: соударения с электронами и соударения с ядрами.

Первый механизм состоит в том, что быстрый ион взаимодействует с электронами кристаллической решетки, в результате чего возникают возбуждение и ионизация атомов кристалла. Поскольку плотность электронов в веществе мишени высока и такие столкновения многочисленны, этот процесс, как и в случае потери энергии электронами, можно считать непрерывным.

В рамках второго механизма взаимодействие происходит между экранированными зарядами ядер первичного иона и атомами мишени. Частота таких столкновений ниже, поэтому их можно рассматривать как упругие столкновения двух частиц. Ионы высоких энергий хорошо описываются Резерфордским рассеянием, ионы средних энергий - экраниро-

ваным кулоновским рассеянием, однако при малых энергиях характер взаимодействия становится более сложным.

Кроме перечисленных выше механизмов вклад в энергетические потери дает обмен зарядами между движущимся ионом и атомом мишени. Этот процесс наиболее эффективен, когда относительная скорость иона сравнима с боровской скоростью электрона ($\sim 10^6$ м/с).

Таким образом, полные потери энергии - dE/dz можно представить в виде суммы трех составляющих - ядерной, электронной и обменной.

При малых энергиях ионов преобладает взаимодействие с ядрами, которое приводит к появлению угловой расходимости пучка. При высоких энергиях более существенными становятся столкновения с электронами.

Справедливо следующее эмпирическое правило: передача энергии кристаллической решетке осуществляется в основном за счет ядерных столкновений при энергиях меньше A кэВ, где A - атомный вес первичного иона. В промежуточном диапазоне энергий вклад потерь, обусловленных обменом заряда, может возрасти примерно до 10% от полных потерь. Зависимость энергетических потерь от энергии первичного иона показана на рис.4.2.

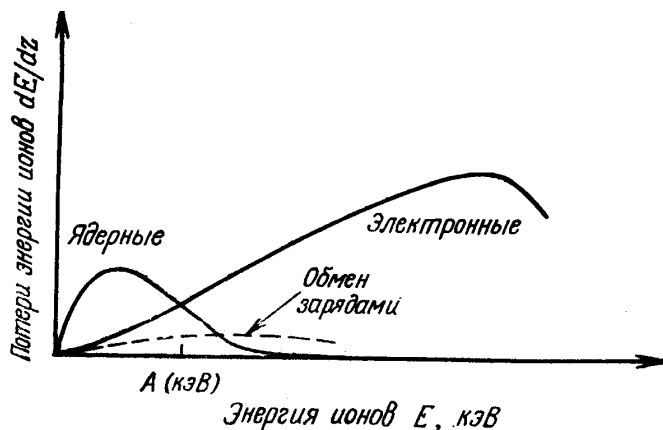


Рис.4.2. Зависимость энергетических потерь иона от энергии [2].

Неупругие взаимодействия с электронами мишени вызывают вторичную электронную эмиссию, характеристическое рентгеновское излучение и испускание световых квантов. Упругие взаимодействия приводят к смещению атомов кристаллической решетки, появлению дефектов и поверхностному распылению. Эти процессы схематически проиллюстрированы на рис. 4.3.

Энергетический спектр рассеянных твердотельной мишенью ионов с начальной энергией E_0 схематически представлен на рис.4.4. Здесь видны широкий низкоэнергетический (10 - 30 эВ) горб, соответствующий испусканию нейтральных атомов (распыленные атомы), и высокоэнергетический горб, расположенный вблизи энергии первичного иона E_0 (упругорассеянные ионы

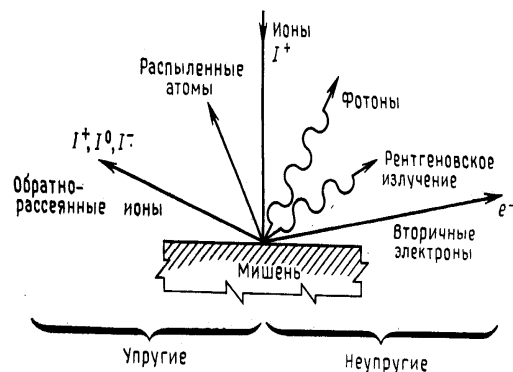


Рис.4.3. Схематическое представление взаимодействия ионов с мишенью [2].

4.2. Вторично-ионная эмиссия

Основные физические и приборные параметры, характеризующие метод ВИМС, охватываются формулами (4.1) - (4.3). Коэффициент вторичной ионной эмиссии S_A^\pm , т. е. число (положительных или отрицательных) ионов на один падающий ион, для элемента А в матрице образца дается выражением

$$S_A^\pm = \gamma_A^\pm C_A S, \quad (4.1)$$

где γ_A^\pm - отношение числа вторичных ионов (положительных или отрицательных) элемента А к полному числу нейтральных и заряженных распыленных частиц данного элемента, а C_A - атомная концентрация данного элемента в образце. Множитель S - полный коэффициент распыления материала (число атомов на один первичный ион). В него входят все частицы, покидающие поверхность, как нейтральные, так и ионы. Величины γ_A^\pm и S сильно зависят от состава матрицы образца, поскольку отношение γ_A^\pm связано с электронными свойствами поверхности, а S в большой степени определяется элементарными энергиями связи или теплотой атомизации твердого тела. Любой теоретический способ пересчета измеренного выхода вторичных ионов в атомные концентрации должен, давать абсолютное значение отношения γ_A^\pm или набор его приведенных значений для любой матрицы.

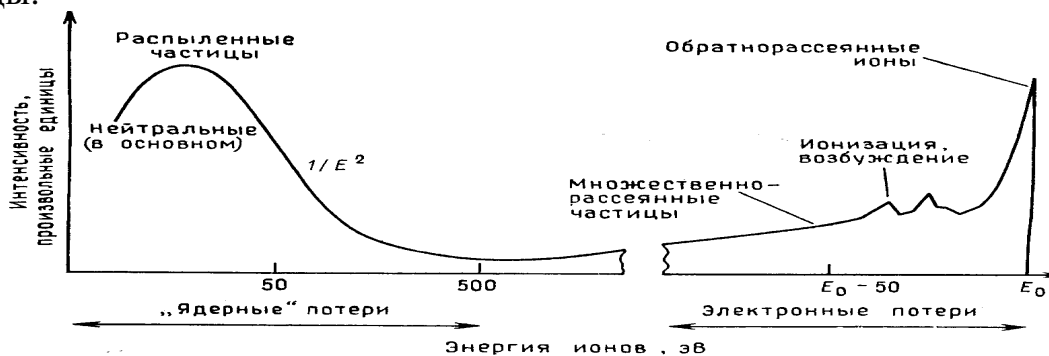


Рис.4.4. Энергетический спектр электронов, рассеянных при соударении с твердотельной мишенью [2]

Вторичный ионный ток I_A^\pm (число ионов в секунду), измеряемый в приборе ВИМС, дается выражением

$$I_A^\pm = \eta_A S_A^\pm I_P, \quad (4.2)$$

где I_A^\pm - ионный ток для моноизотопного элемента (для данного компонента многоизотопного элемента ионный ток равен $f_a I_A^\pm$, где f_a - содержание изотопа, а в элементе А). Величина η_A - эффективность регистрации ионов данного изотопа в используемом приборе ВИМС. Она равна произведению эффективности переноса ионов через масс-анализатор на чувствительность ионного детектора. Множитель η_A обычно можно рассматривать как константу, не зависящую от вида элемента или массы изотопа, если энергетические распределения вторичных ионов примерно одинаковы и имеют максимум

при нескольких электрон-вольтах, так что зависящее от массы изменение чувствительности детектора частиц мало. Наконец, I_p полный ток первичных ионов (число ионов в секунду), падающих на образец.

Конечно, величина I_p связана с плотностью тока первичных ионов D_p (число ионов за секунду на 1 см^2) и диаметром пучка d (см). Если для простоты принять, что сечение пучка круглое, а плотность D_p тока постоянна в пределах сечения, то

$$I_p = (0,25\pi)D_p d^2. \quad (4.3)$$

При существующих источниках первичных ионов, используемых в приборах ВИМС, плотность тока на образец, как правило, не превышает 100 мА/см^2 (в случае однозарядных ионов ток 1 мА соответствует потоку $6.2 \cdot 10^{15}$ ион/с). В табл. 1 приводятся типичные значения параметров, входящих в формулы (4.1) - (4.3).

Таблица 1.
Типичные значения параметров в формулах (4.1)- (4.3) [1].

γ_A^\pm	$10^{-5} \div 10^{-1}$
S	$1 \div 10$
η_A	$10^{-5} \div 10^{-2}$
D_p	$10^{-6} \div 10^{-2} \text{ мА/см}^2$
d	$10^{-4} \div 10^{-1} \text{ см}$

Самое важное значение в вопросе о возможностях ВИМС как метода анализа поверхностей имеет взаимосвязь между параметрами пучка первичных ионов, скоростью распыления поверхности и порогом чувствительности для элементов. Из-за отсутствия информации о такой взаимосвязи часто возникают неправильные представления о возможностях метода. Соотношения между током первичных ионов, диаметром и плотностью пучка, скоростью распыления

поверхности и порогом чувствительности при типичных условиях иллюстрируются графиком, представленным на рис.4.5. Скорость удаления (число монослоев в секунду) атомов мишени при заданной энергии ионов пропорциональна плотности их тока D_p , а порог чувствительности при регистрации методом ВИМС (минимальное количество элемента, которое можно обнаружить в отсутствие перекрывания пиков масс-спектра) обратно пропорционален полному току ионов I_p . Коэффициент пропорциональности между порогом чувствительности ВИМС и I_p определяется исходя из результатов измерений для ряда элементов в различных матрицах путем приближенной оценки, основанной на экспериментальных значениях для типичных пар элемент - матрица. При построении графика на рис.4.5 предполагалось, что площадь захвата анализатора, из которой вторичные ионы отбираются в анализатор, не меньше сечения пучка первичных ионов. Данное условие обычно выполняется в масс-спектрометрии, если диаметр области, из которой поступают ионы, не превышает 1 мм .

Распыление ионным пучком - разрушающий процесс. Но если требуется, чтобы поверхность оставалась практически без изменения, то анализ методом ВИМС можно проводить при очень малых скоростях распыления образца (менее 10^{-4} монослоя в секунду). Чтобы при этом обеспечить достаточную чувствительность метода ($\approx 10^{-4}$ монослоя), как

видно из рис.4.5, необходим первичный ионный пучок с током 10^{-10} А диаметром 1 мм. При столь низкой плотности тока первичных ионов (10^{-5} мА/см²) скорость поступления на поверхность образца атомов или молекул остаточных газов может превысить скорость их распыления первичным пучком. Поэтому измерения методом ВИМС в таких условиях следует проводить в сверхвысоком или чистом (криогенном) вакууме.

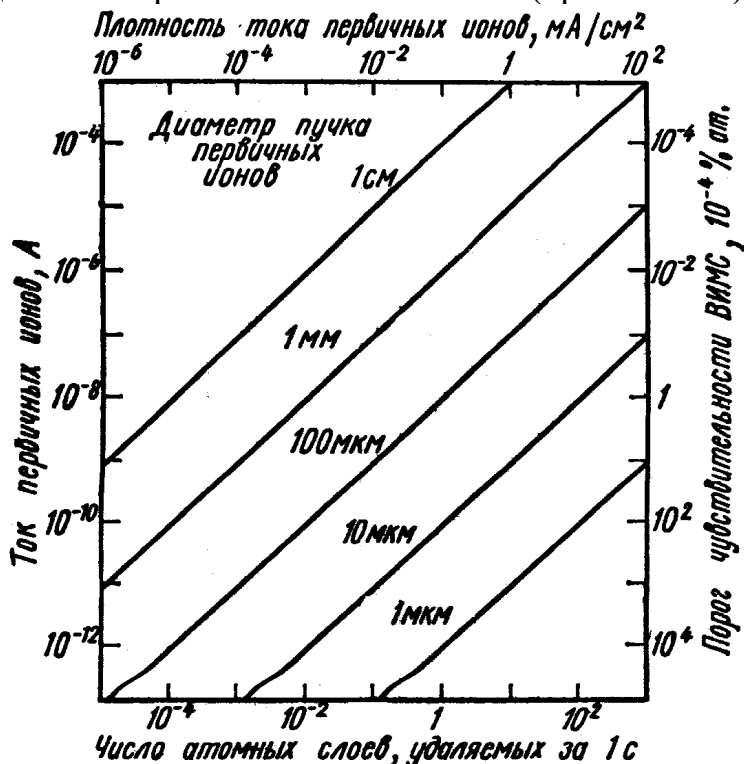


Рис.4.5 Зависимость между током первичных ионов, диаметром и плотностью первичного пучка, скоростью удаления атомных слоев и порогом чувствительности ВИМС [1].

Указанные приборные условия приемлемы не во всех случаях анализа. Например, определение профиля концентрации примесей, присутствующих в малых количествах в поверхностной пленке толщиной свыше 500 А, удобно проводить при диаметре пучка, равном 100 мкм, и при скорости распыления, превышающей 10^{-1} атомных слоев в секунду. Еще более высокие плотности ионного тока требуются, чтобы обеспечить статистически значимые количества вторичных ионов с единицы площади поверхности, необходимые при исследовании распределения по поверхности следов элементов при помощи ионного микрозонда или масс-спектрального микроскопа. На основании сказанного и данных рис.4.5 мы заключаем, что невозможно обеспечить поверхностное разрешение в несколько микрометров для примеси, содержание которой равно $\approx 10^{-40}$ %, при скорости распыления менее 10^{-3} атомных слоев в секунду. Это взаимно исключающие условия.

Методом ВИМС анализ поверхности можно проводить в двух разных режимах: при малой и большой плотности тока, распыляющего образец. В

режиме малой плотности распыляющего тока изменяется состояние лишь малой части поверхности, благодаря чему почти выполняется основное требование, предъявляемое к методам анализа самой поверхности. В режиме же высоких плотностей токов и соответствующих больших скоростей распыления проводится измерение профилей распределения элементов по глубине, микроанализ и определение следовых количеств элементов ($<10^{-4}\%$). В соответствии со всеми этими вариантами создан ряд приборов ВИМС, в которых применяются разные способы создания и фокусировки первичных ионных пучков и разные анализаторы вторичных ионов.

4.3. Оборудование ВИМС.

Установка ВИМС состоит из четырех основных блоков: источника первичных ионов и системы формирования пучка, держателя образца и вытягивающей вторичные ионы линзы, масс-спектрометра для анализа вторичных частиц по отношению массы к заряду (m/e) и высокочувствительной системы регистрации ионов. Для получения первичных ионов в большинстве установок используются газоразрядные или плазменные источники. Совместно с соответствующей системой формирования и транспортировки пучка эти источники обеспечивают широкие пределы скорости распыления поверхности — от 10^{-5} до 10^3 А/с. Разделение вторичных частиц по m/e производится либо магнитными, либо квадрупольными анализаторами. Наиболее широко распространенным анализатором в установках ВИМС, очень удобным при анализе состава образцов и обнаружении малых количеств (следов) элементов в них, является магнитный спектрометр с двойной фокусировкой (в котором осуществляется анализ по энергии и по импульсу), что связано с его высокой чувствительностью к относительному содержанию. Для таких многоступенчатых магнитных спектрометров фоновый сигнал, возникающий из-за хвостов основных пиков материала матрицы (рассеяние стенками, на атомах газа и т.д.), может быть сведен к уровню менее 10^{-9} для общего фона и всего 10^{-6} для масс, близких к основному пику. Все же в отдельных конкретных случаях более практичным может оказаться менее дорогой квадрупольный анализатор.

4.3.1. Принцип действия установок.

При масс-анализе вторичных ионов применяются два основных метода: обычный масс-спектрометрический и метод прямого изображения. Они схематически сопоставлены на рис.4.6. При первом методе анализатор с хорошим разрешением передает на высокочувствительный ионный детектор заметную часть быстрых вторичных ионов, идущих с большой площади образца ($\approx 1 \text{ мм}^2$).

Выделенные по массе вторичные частицы собираются в точечный фокус на входной щели детектора. В этом статическом случае получаемая информация усредняется по поверхности образца и невозможно установить, из какой точки (например области диаметром 1 мкм) поверхности приходят вторичные ионы. При методе прямого изображения в фокальной плоскости анализатора создается стигматическое ионное изображение поверхности и путем соответствующего дифрагмирования (или преобразования изображения при помощи чувствительной к электронам или ионам эмульсии) легко можно получить информацию о точках выхода ионов с данными m/e с поверхности образца.

Все установки с прямым изображением основаны на идее прибора Кастэна и Слодзяна; все иные приборы представляют собой варианты обычной масс-спектрометрической методики. Для получения вторично-ионного изображения поверхности при обычном подходе необходимо проводить последовательный анализ вторичных частиц при сканировании поверхности

мишени первичным ионным пучком малого диаметра. При этом для получения изображения мишени на экране электронно-лучевой трубки (ЭЛТ) проще электрически сканировать первичный пучок, нежели механически перемещать сам образец. Электронный луч в ЭЛТ синхронизирован с первичным ионным пучком, и усиленным сигналом вторично-ионного детектора модулируются интенсивность электронного луча в ЭЛТ. Получаемое при таком методе увеличение изображения равно отношению длины строки на

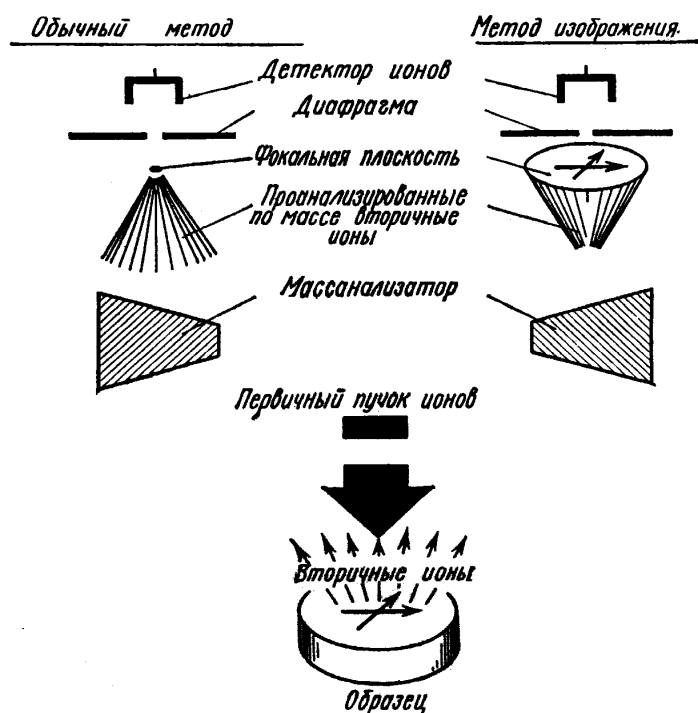


Рис.4.6. Схема обычного метода и метода прямого изображения при масс-спектрометрическом анализе вторичных ионов[1].

экране ЭЛТ к расстоянию на поверхности образца, пробегаемому первичным ионным пучком в процессе сканирования.

Все установки ВИМС позволяют осуществлять анализ поверхности и распределения концентрации элемента по глубине. Они различаются в таких важных отношениях, как порог чувствительности при детектировании, разрешение по массам, плотности тока первичного пучка, вакуумные условия в окрестности мишени, а также возможность проведения анализа распределения элементов по поверхности, или топографического (x-y) анализа, путем сканирования зондом или формирования изображения. К устройствам для топографического анализа относят лишь те, которые позволяют получить разрешение по поверхности не хуже 10 мкм. Все существующие установки ВИМС можно разделить на три группы в соответствии с принципом их устройства и пригодностью для микроанализа:

- не позволяющие осуществлять анализ распределения элементов по поверхности;
- дающие сведения о распределении по поверхности с помощью сканирующего ионного зонда;
- дающие сведения о распределении по поверхности методом прямого изображения.

Установки, не обеспечивающие анализа распределения частиц по поверхности

Ряд вторично-ионных масс-спектрометров был сконструирован для решения частных аналитических проблем или исследования различных закономерностей вторичной ионной эмиссии.

Использованные на ранней стадии исследований этого явления анализаторы с однократной фокусировкой (секторные магниты) имели весьма ограниченное разрешение по массам и низкую чувствительность, что было обусловлено большим разбросом начальных энергий вторичных ионов.

В настоящее время большое внимание уделяется квадрупольным анализаторам, поскольку они, будучи просты и недороги, позволяют получать сведения о поверхности и профиле концентрации примеси почти во всех случаях, когда не требуется информации о распределении по поверхности или очень малых количествах примеси. Добиться снижения фона при работе с квадрупольным фильтром масс можно за счет предварительной селекции вторичных ионов плоскопараллельным электростатическим анализатором с малой диафрагмой, а также внеосевого расположения ионного детектора.

Установки, позволяющие получать сведения о распределении элемента по поверхности, со сканирующим ионным зондом

Установки ВИМС, относящиеся к этой категории, обычно называют ионными зондами. В этих установках первичный пучок анализируется

по массам и может быть сфокусирован в пятно диаметром от 2 и менее до 300 мкм. Масс-спектрометр представляет собой устройство с двойной фокусировкой и хорошим пропусканием частиц, позволяющее давать стигматическое изображение при среднем разрешении по массам. Схема такого прибора приведена на рис.7.

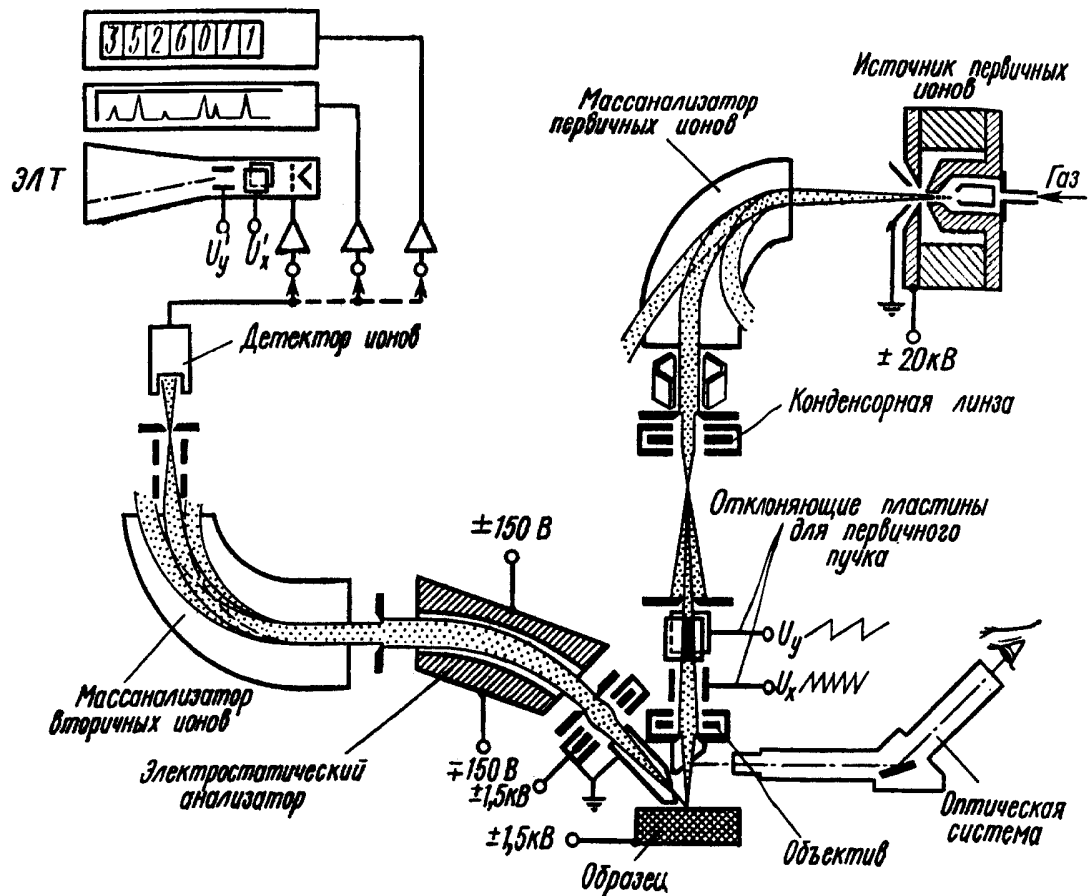


Рис.4.7. Схема ионного микрозонда[4].

Установки с прямым изображением

Первой установкой ВИМС, которая позволила получить изображение объекта в лучах выделенных по m/e ионов и визуально наблюдать распределение элемента по поверхности, был масс-спектральный микроскоп, его схема представлена на рис.4.8. Уникальная особенность масс-спектрального микроскопа - возможность наблюдать за интенсивностью вторичных ионов со специально выделенного микроучастка поверхности независимо от размеров и местоположения первичного пучка, пока хотя бы часть его попадает на интересующий нас участок поверхности. Эта возможность является ценной в некоторых случаях анализа методом ВИМС распределения элементов по поверхности и в объеме. Ниже будут рассмотрены некоторые из наиболее важных преимуществ, а также и недостатков, свойственных различным типам приборов.

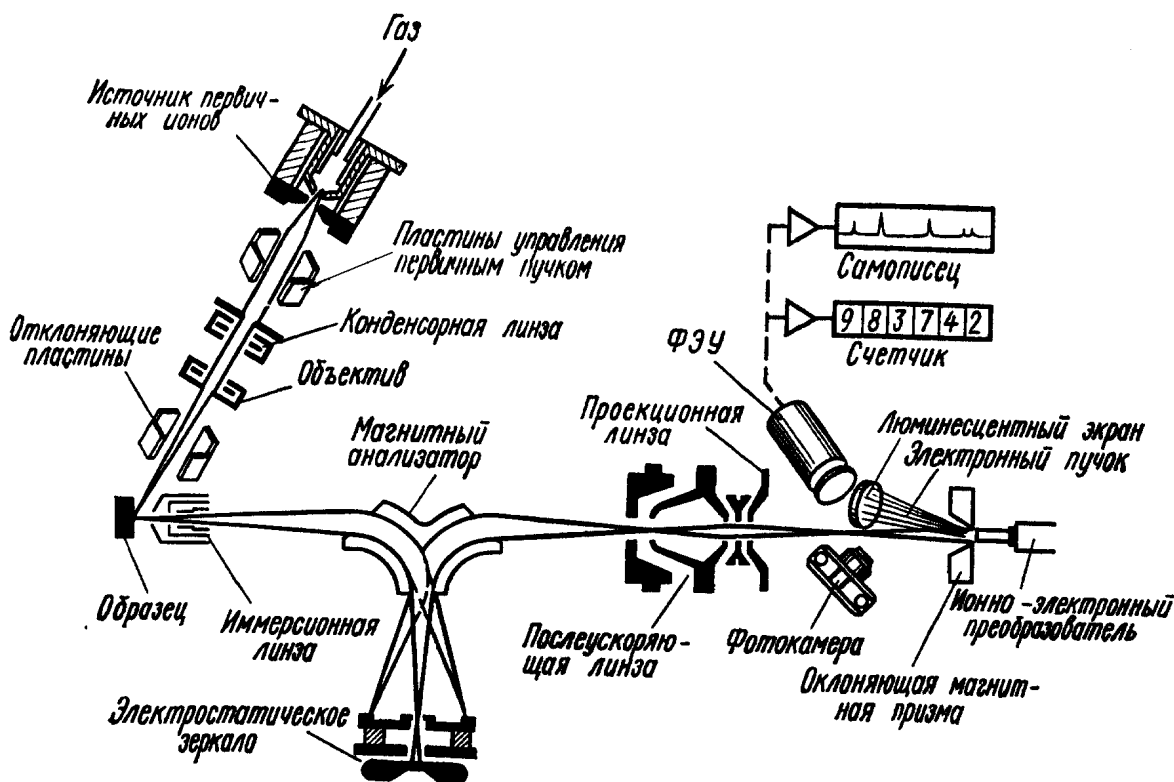


Рис.4.8. Схема масс-спектрального ионного микроскопа[4].

4.3.2. Порог чувствительности

Минимально обнаружимый уровень содержания элемента в данной матрице зависит от свойств самого элемента, химического состава матрицы, в которой он присутствует, сорта первичных ионов, их тока, попадающего на образец, телесного угла отбора частиц и эффективности прохождения вторичных ионов через анализатор, его общего фона, а также фона и эффективности детектора. Все перечисленные факторы, кроме двух первых, определяются конструкцией прибора и, следовательно, могут быть оптимизированы с целью достижения наиболее высокой чувствительности. Поскольку распыление является разрушающим процессом, для минимизации количества потребляемого материала необходимы высокоэффективные анализаторы и высокая чувствительность. Ввиду того что различные конструкции установок ВИМС предназначены либо для выявления тех или иных отдельных особенностей, либо для обеспечения наибольших удобств измерений, они весьма сильно различаются по чувствительности. Удобной мерой чувствительности может служить отношение числа регистрируемых вторичных ионов к числу первичных при неких стандартных условиях: образец, сорт первичных частиц и некоторое минимальное разрешение по массе. Установки ВИМС, позволяющие регистрировать $\approx 10^6$ ион/с характерного элемента из оксидной матрицы (например, ионы Fe^+ из образца Fe_2O_3) при токе первичного пучка

10^{-9} А, классифицируются как имеющие чувствительность, достаточную для обнаружения следов элементов и для микроанализа поверхности.

Химический состав матрицы образца оказывает непосредственное влияние на порог чувствительности для тех или иных элементов и является основным источником неконтролируемых изменений этой величины. Матрица влияет на порог чувствительности двояким образом: от нее зависит коэффициент S_A^{\pm} из-за различий в электронных свойствах материалов, и она может давать нежелательные молекулярные и многозарядные ионы, которые окажутся в масс-спектре в диапазоне масс, интересующем исследователя. Но число молекулярных ионов быстро уменьшается с ростом числа атомов, входящих в состав молекулы, и в большинстве случаев при концентрациях элемента, не превышающих 10^{-4} , особых сложностей в связи с наложением пиков не возникает.

Перекрытие пиков от атомарных и молекулярных ионов можно выявить двумя способами: путем анализа быстрых вторичных ионов или применением анализаторов по m/e с разрешением $M/\Delta M > 3000$. В первом случае коэффициент ионной эмиссии уменьшается примерно во столько же раз, во сколько коэффициент выбивания молекулярных ионов уменьшается по сравнению с атомарными. В некоторых случаях этот метод

вполне приемлем; но при решении многочисленных задач обнаружения следов примесей или микроанализа поверхности недопустимо большое снижение чувствительности характерное для этого метода. Второй способ является более прямым и с точки зрения анализа более предпочтителен. Чтобы выявить сложную структуру отдельных пиков в масс-спектрах используют для ВИМС приборы с высоким разрешением по массе. На рис.4.9, представлена форма пика с массой 43 ат. ед. при разных разрешениях анализатора. Высокое разрешение очень важно для уменьшения или исключения в идентификации пиков m/e , особенно если основной целью является обнаружение следов элементов на уровне атомных концентраций, не превышающих 10^{-5} .

Вопрос о пороге чувствительности метода ВИМС для различных элементов исследовался многими авторами как теоретически, так и на основе результатов экспериментальных измерений. При этом были получены следующие примерные значения, подтвердившиеся в некоторых строго определенных условиях: менее 10^{-7} моноатомного слоя, атомная концентрация 10^{-9} и менее 10^{-18} г элемента. Но эти значения характерны лишь для некоторых

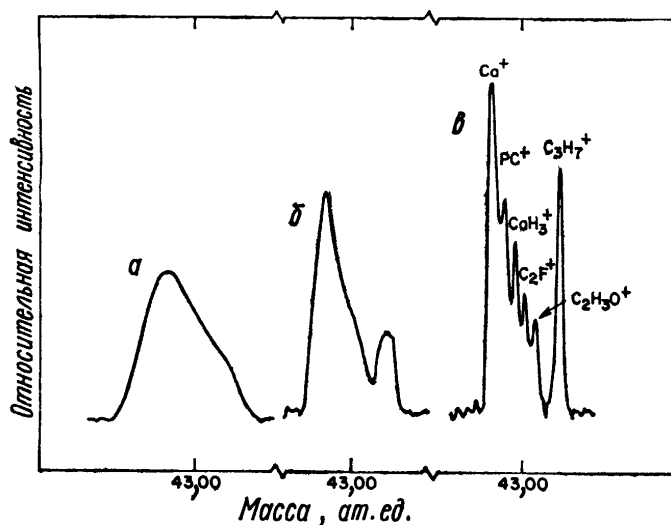


Рис.4.9. Участок масс-спектра вторичных ионов флюороапатита вблизи массы 43 при разном разрешении по массам: а-300; б-1000; в-3000[1].

частных случаев и не являются нормой на практике. Обычно мы имеем дело со сложными спектрами с многократными наложениями линий, в силу чего порог чувствительности оказывается сильно зависящим от природы матрицы образца. Поэтому, указывая порог чувствительности, необходимо указывать и соответствующие дополнительные факторы, в частности тип матрицы, и не следует делать огульные утверждения относительно того или иного элемента.

Если пренебречь возможным перекрытием пиков, то порог чувствительности для некоторого элемента в матрице обратно пропорционален току первичных ионов I_p , попадающему на образец. На рис.4.5 и 4.10 показано, как

изменяется порог чувствительности в зависимости от различных параметров, влияющих на ток первичных ионов. Приведенные здесь значения порога чувствительности основаны на экспериментальных данных, полученных в типичных для анализа условиях, когда первичными частицами служат ионы O_2^+ . Область с простой штриховкой на рис.4.10 вблизи линии 5 mA/cm^2 соответствует диапазону плотностей токов первичных частиц, обычно применяемых в установках типа ионного микрозонда или масс-спектрального микроскопа. Область с двойной штриховкой отвечает условиям, при которых существенно наложение линий сложных молекулярных ионов, и необходимо позаботиться об идентификации пиков по m/e . Истинное

положение или высота этой области зависит как от матрицы образца, так и от разрешения по массам и чувствительности масс-анализатора. Для микроанализа поверхности, т.е. исследования областей диаметром < 3 мкм, методами ионного зонда или масс-спектрального микроскопа минимально детектируемый уровень сигнала выше уровня, при котором становится важным перекрывание пиков молекулярных ионов (рис. 4.10); следовательно, если требуется осуществить только общий анализ малых участков твердого тела, то высокое разрешение по массам не обязательно. Если же интересоваться следами элементов в сложных матрицах, то необходимо иметь масс-анализатор с высоким разрешением по массам.

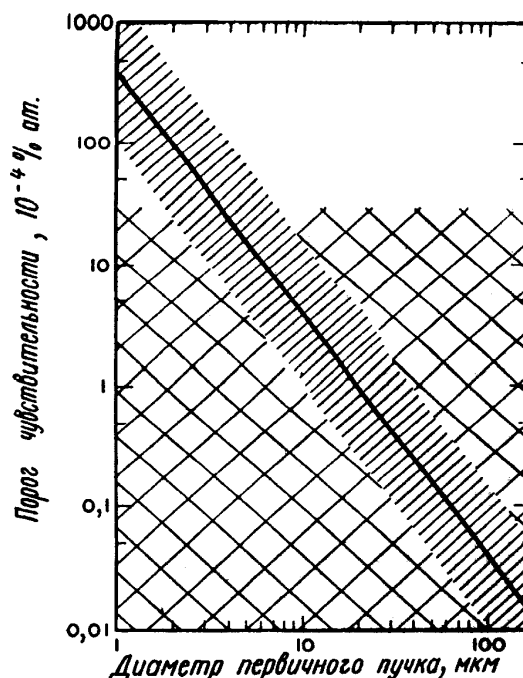


Рис.4.10. Зависимость порога чувствительности типичного прибора ВИМС от диаметра первичного ионного пучка[1].

4.3.3. Анализ следов элементов

Предполагаемый порог чувствительности метода ВИМС для многих элементов близок к 10^{-9} . Но для обеспечения общего порога чувствительности такого порядка на практике необходимо использовать (как видно из сказанного выше) масс-анализаторы с высоким разрешением и высокой чувствительностью к относительному содержанию и, кроме того, контролировать ряд эффектов, о которых говорится ниже.

Большая часть вторичных ионов выходит из нескольких наружных атомных слоев твердого тела, а поэтому вещество, адсорбированное на

поверхности, выступает в спектре как важный компонент твердого тела или его поверхности. Среда, окружающая образец, обычно содержит молекулы углеводородов, H_2 , N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 и CO . Поэтому обнаружение в матрице следов таких элементов, как C , N , H и O , оказывается весьма сложным в том случае, если не приняты специальные меры для сведения к минимуму их влияния. Меры эти таковы: проведение измерений в сверхвысоком вакууме, свободном от углеводородов, применение криогенной и геттерной откачки объема вблизи образца и работа при высоких плотностях тока первичных ионов, при которых скорость удаления поверхностных слоев в результате распыления намного больше скорости поступления частиц загрязнений. При давлении 10^{-8} мм рт. ст. скорость прихода на мишень атомов или молекул остаточных газов приблизительно равна скорости поступления ионов первичного пучка с плотностью тока $- 10 \text{ мА/см}^2$.

Источниками загрязнений служат также поверхности, расположенные вблизи мишени, на которые попадает значительное количество распыленного вещества. Часть этого вещества в результате испарения или распыленная вторичными и отраженными ионами может возвращаться на мишень. Это так называемый “эффект памяти”, и его значение в конкретном анализе зависит от предыстории образца. Данный эффект наиболее значителен в приборах, где используются большие токи первичных ионов, а вытягивающие линзы расположены вблизи поверхности изучаемого образца.

Чтобы предупредить внедрение в образец того элемента, содержание которого определяется, особенно важна химическая чистота первичного ионного пучка. При типичных условиях (скорость распыления образца, пробел и разброс по пробегаем первичных ионов) и в предположении, что распыление продолжается достаточно, долго, для того чтобы воздействовать на уже легированную зону, а основным источником ионов примеси является обратное распыление ранее внедренных частиц, присутствие в первичном ионном пучке 10^{-6} загрязнений должно проявиться как объемная примесь с атомной кон-

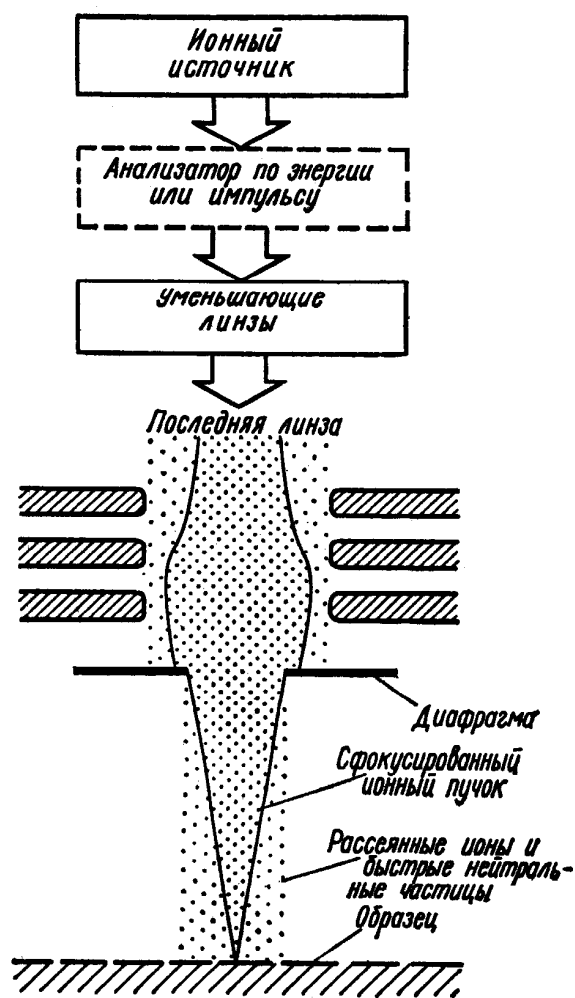


Рис.4.11. Компоненты сфокусированного ионного пучка, связанные с рассеянными ионами и нейтральными атомами[1].

центрацией $\sim 10^{-7}$. Чтобы гарантировать чистоту первичного ионного пучка и исключить возможность осложнений на уровне следов элементов, желательно осуществлять сепарацию пучка первичных ионов по массе.

Чтобы уменьшить влияние загрязнения поверхности остаточными газами, при анализе объемного состава твердого тела обычно пользуются первичными ионными пучками с высокой плотностью тока. При этом область малой плотности тока, т.е. периферийная часть пучка, дает основной вклад во вторично-ионный сигнал того элемента, который присутствует одновременно как в остаточном газе, так и в твердом теле в виде микропримеси. К подобному эффекту может привести не только загрязнение атомами остаточных газов (обычно наиболее существенное), но и любые иные источники поверхностных загрязнений, действующие во время измерений. Для установок ВИМС, основанных на обычной методике масс-спектрометрии, указанная проблема более важна, чем для масс-спектральных микроскопов. В последнем случае можно в плоскости изображения поместить вырезающую диафрагму так, чтобы отбирать лишь ионы, выходящие из средней, эффективно распыляемой части мишени, где равновесная поверхностная концентрация адсорбированных загрязнений минимальна.

Другой эффект, в известной мере аналогичный рассмотренному выше эффекту периферийной области пучка, поясняется схемой, представленной на рис.4.11. Он связан с облучением большой площади образца быстрыми нейтральными атомами, образующимися в результате перезарядке при столкновениях первичных ионов с атомами, а также рассеянными ионами, возникающими при фокусировке первичного ионного пучка на мишень. Размер облучаемой этими частицами области определяется ограничивающими диафрагмами на пути ионного пучка и обычно превышает 250 мкм. Роль этого эффекта зависит от давления остаточных газов, конструкции линз, расположения и размеров диафрагм и геометрического устройства электродов колонны. Такая нефокусированная часть облучающего мишень потока непосредственно не зависит от сфокусированного ионного тока, поступающего на образец, но в основной своей части определяется полным потоком ионов в колонне.

В микрозондовом варианте метода ВИМС эти эффекты гораздо более серьезны, нежели в масс-спектральных микроскопах. Но к существенным ошибкам при анализе с применением микрозонда они приводят только в том случае, когда большая площадь, облучаемая нефокусированной частью пучка, замет но отличается по составу от анализируемой точки. При диаметре пучка, равном нескольким микрометрам, нефокусированный компонент может облучать большую площадь поверхности образца и составлять более 1% ионного потока. Особенно неблагоприятные условия возникают, если детали колонны формирования первичного пучка (ионный источник, линзы, отражатель, диафрагмы) размещены на одной оси, пересекающейся с осью анализатора вторичных частиц. Этот эффект можно сильно ослабить, если отклонить первичный пучок от оси прибора и диафрагмировать его вблизи самого образца.

Другой метод, пригодный при объемном анализе в условиях, когда поверхность образца неоднородна по составу или загрязнена элементами, присутствие которых в объеме и исследуется, заключается в нанесении на поверхность пленки слоя высокочистого углерода (или другого элемента, отсутствующего в объеме и не представляющего интереса в проводимую анализе) толщиной 200 - 500 Å. В анализируемой точке этот слой может быть легко удален первичным пучком большой плотности. В то же время “хвост” малой плотности тока на краях пучка и несфокусированные компоненты первичного пучка будут попадать на поверхность из чистого углерода, и, следовательно, области поверхности, отличные от центральной, не дадут какого-либо вклада в сигнал.

4.3.4. Ионное изображение

Вторично-ионное изображение, дающее двумерную картину размещения элемента по поверхности, может быть получено либо методом масс-спектрального микроскопа, либо методом сканирующего микрозонда. В масс-спектральных микроскопах разрешение по поверхности не зависит от размеров первичного ионного пучка; оно определяется аберрациями оптики анализатора вторичных ионов и хроматическими аберрациями, обусловленными разбросом вторичных ионов по энергиям. Если улучшать разрешение введением фильтра энергий, то снижается “светосила” прибора (число регистрируемых вторичных ионов, приходящихся на одну первичную частицу). В масс-спектральных микроскопах достигнуто поверхностное разрешение ~1 мкм.

В приборах со сканирующим микрозондом поверхностное разрешение ограничено диаметром первичного пучка, а потому определяется качеством системы, фокусирующей первичный пучок. При высокой степени фокусировки (пучки диаметром менее 1 мкм) значительный вклад в полный поток первичных частиц, падающих на образец, может составить несфокусированный компонент и, следовательно, должны быть приняты меры для его устранения. Светосила прибора такого типа остается постоянной при любом поверхностном разрешении, так как она определяется анализатором вторичных ионов, а не размерами первичного пучка. В микрозондовых приборах было достигнуто разрешение 1 - 2 мкм. Предельное разрешение, которое можно надеяться получить в приборах с вторичной ионной эмиссией, - порядка 100 Å. Это ожидаемое значение - физический предел, обусловленный характеристиками каскадов столкновений, перемешиванием в приповерхностных слоях, вызываемым первичными ионами, и средней глубиной выхода вторичных ионов. Однако практически из-за ограниченной выходной интенсивности источника первичных ионов и недостаточно высокого качества оптики электростатических линз нижний предел размеров ионного пучка оказывается ~ 1000 Å.

При одинаковом поверхностном разрешении и при одинаковых плотностях первичного тока масс-спектральный микроскоп требует для получения ионного изображения большой площади (например, $200 \times 200 \text{ мкм}^2$) меньше времени, чем сканирующий микрозонд. Дело в том, что в микроскопе информация собирается одновременно от всех точек поверхности, а не последовательно от точки к точке. Но если интересоваться малыми участками ($20 \times 20 \text{ мкм}^2$), то время формирования изображения, получаемого при помощи микрозонда, оказывается таким же, как и в масс-спектральном микроскопе, или даже меньшим. Это объясняется большим усилением в регистрирующей системе микрозондовых устройств (электронный умножитель и ЭЛТ с модуляцией яркости) и сравнительно низкой чувствительностью фотоэмульсий, применяемых для регистрации изображений.

При анализе малых площадей сканирующий микрозонд дает еще два преимущества: меньше участок поверхности, испытывающий возмущение, а изображение, получаемое на экране ЭЛТ, сразу же пригодно для анализа.

4.3.5. Требования к первичному ионному пучку

Первичный ионный пучок играет очень важную роль в приборах ВИМС; поэтому целесообразно остановиться на некоторых желаемых характеристиках пучка и системы его формирования, о которых ранее не говорилось. Эта система должна создавать сфокусированный и стабильный пучок ионов инертного газа (например, Ar^+), а также положительных и отрицательных ионов химически активного газа (например, O_2^+ и O^-). Ионы активных газов нужны при объемном анализе твердого тела, а при облучении отрицательными ионами снижается роль зарядки поверхности.

Накопление заряда на поверхности зависит от рода первичных ионов, их заряда, энергии и плотности тока, размеров облучаемой области, а также проводимости и толщины слоя диэлектрика. Локальные изменения потенциала поверхности могут вызывать ряд нежелательных эффектов: смещение пучка, миграцию элементов в имплантированной зоне, а также изменение энергии вторичных ионов и уменьшение эффективности их собирания вследствие искажения вытягивающего ионы поля в непосредственной близости от поверхности образца. Расчет влияния зарядки поверхности на траектории вторичных ионов, выбиваемых из диэлектриков.

В ВИМС существует несколько способов уменьшения образования положительного заряда на поверхности: облучение ее широким потоком электронов, которые эмитируются расположенным неподалеку термокатодом, облучение пучками отрицательных ионов, повышение давления кислорода вблизи образца до 10^{-4} мм рт. ст. При исследовании объема диэлектриков (в отличие от тонких диэлектрических пленок на проводнике) для эффективного отбора вторичных ионов в анализатор необходимо создать между образцом и электродом, вытягивающим вторичные ионы, надлежащий градиент

электрического поля. С этой целью на поверхность диэлектрика наносят проводящую пленку или накладывают металлическую сетку.

Газоразрядные источники, используемые обычно для получения первичных ионов, сильно повышают давление газов в объеме прибора; поэтому крайне желательно предусмотреть дифференциальную откачку системы формирования пучка. Сепарация первичных ионов по массам важна для очистки пучка, но не только от инородных элементов, а и от молекулярных частиц, что необходимо для определения характеристик каскадов столкновений и их влияния на разрешение по глубине и перемешивание атомов в приповерхностном слое. Кроме того, система формирования первичного пучка должна позволять развертывать его в растр для однородного распределения первичного потока по поверхности, что необходимо при изучении профилей концентрации примеси. Наконец, при анализе микрообластей желательно иметь возможность визуально наблюдать за поверхностью образца вблизи места попадания ионного пучка посредством высококачественной оптической системы с большим увеличением.

4.4. Масс-спектрометрический анализ нейтральных распыленных частиц

При распылении большинства материалов доля частиц, выходящих из мишени в виде нейтральных атомов, значительно выше, чем выходящих в виде ионов. Поэтому естественным развитием и дополнением ВИМС является метод ионизации и последующего анализа выбитых нейтральных частиц. Такой метод получил название масс-спектрометрии ионизованных нейтральных атомов. Одним из его преимуществ является то, что нейтральные частицы можно ионизовать за счет такого процесса, который, не зависит ни от матрицы, ни от свойств поверхности образца. Основные же недостатки масс-спектрометрии ионизованных нейтральных атомов - то, что ионизируются все частицы, присутствующие в газовой среде прибора, а эффективность отбора ионизованных частиц в анализатор значительно меньше, чем в ВИМС. Если доля ионов среди выбитых вторичных частиц γ_A^\pm превышает 10^{-4} (что выполняется для большинства элементов и матриц), то масс-спектрометрия ионизованных нейтральных атомов не может конкурировать с ВИМС по абсолютной чувствительности S_A^\pm .

Нейтральные частицы, выбитые из мишени газовыми ионами из разряда, ионизируются вслед за тем электронным ударом; путем перезарядки или за счет пеннинговского процесса газоразрядной плазме. Чувствительность метода и целесообразность его применения зависят от эффективности отбора образовавшихся ионов и от того, оптимизованы ли условия разряда так, чтобы вероятность ионизации анализируемых нейтральных частиц была больше вероятности ионизации всех других частиц газового разряда.

Исследование распыления и ионизации нейтральных атомов в высокочастотном разряде в инертных газах показало, что такой метод имеет практическую ценность. Разброс по энергиям, ионов, отбираемых из источника с высокочастотным тлеющим разрядом, не превышает 1 эВ, и для их разделения по массам эффективно использовать квадрупольный анализатор без предварительного фильтра энергий. Установлено, что нейтральные атомы ионизируются в основном за счет пеннинговского механизма. Эффективность ионизации нейтральных частиц в этом случае лишь слабо зависит от природы частиц и совсем не зависит (в противоположность методу ВИМС) от типа матрицы и условий на поверхности образца. Следовательно, относительные ионные сигналы с достаточно хорошим приближением равны относительным концентрациям соответствующих элементов в матрице. При использовании образцов с большой поверхностью ($\sim 10 \text{ см}^2$) в этом приборе удалось регистрировать атомные концентрации элементов на уровне 10^{-6} . Типичные значения скоростей распыления лежат в интервале от 10^{-2} до 10 моноатомных слоев в секунду, причем с равным успехом могут анализироваться как проводники, так и диэлектрики. Таким образом, не давая сведений о распределении вещества по поверхности, метод масс-спектрометрии тлеющего разряда позволяет определять химический состав поверхности и объема, а также дает возможность измерять распределение элемента по глубине. Метод имеет ряд привлекательных особенностей, которые делают целесообразным его дальнейшее развитие.

4.5. Количественный анализ

Коэффициент вторичной ионной эмиссии S_A^\pm зависит от целого ряда факторов, таких, как состояние поверхности образца, природа его матрицы, и различных эффектов, вызываемых первичным пучком. Следовательно, сопоставление интенсивностей вторичных ионов данного элемента из различных точек поверхности образца не всегда непосредственно отражает распределение этого элемента по поверхности. При оценке такого рода данных и особенно при интерпретации ионного изображения поверхности необходимо соблюдать осторожность.

Эти изменения вызваны эффектами, зависящими от химической природы и кристаллической структуры материала, а также от относительной ориентации зерен на поверхности. К таким эффектам относятся каналирование первичных ионов, индуцированная облучением рекристаллизация, различия в концентрации внедренного кислорода и различия в угловом распределении вторичных ионов, выбитых из по-разному ориентированных зерен сплава. Относительные изменения интенсивности ионов при переходе от одного зерна к другому приблизительно одинаковы для всех элементов. Если измеряемые интенсивности в каждой точке отнести к интенсивности ионов основного элемента, то разница между зернами сглаживается или совсем исчезает. Наблюдения такого рода показывают, что любые количественные оценки следует основывать не на абсолютных значениях коэффициента

S_A^\pm , а на относительных значениях выхода различных ионов из анализируемой точки.

Точность и воспроизводимость результатов измерений относительных коэффициентов ионной эмиссии в ВИМС оказывается весьма удовлетворительной (в контролируемых условиях (5%). Если необходимая точность не обеспечивается, то нет смысла и говорить о количественном анализе. Принимая во внимание сложность явления вторичной ионной эмиссии и существенные различия приборов ВИМС, трудно создать чисто теоретическую модель, пригодную для любых установок, образцов и условий анализа. Например, приборы ВИМС не собирают все вторичные ионы и не обеспечивают прохождения через анализатор всегда одной и той же доли ионов. Это связано с зависимостью пропускания анализатора от начальной энергии частиц. Оказывается слишком много переменных для того, чтобы можно было правильно рассчитать все чисто теоретически. Поэтому любой метод количественных оценок должен содержать минимум переменных параметров и быть пригодным для каждого прибора ВИМС. Такой метод обязательно будет эмпирическим или полуэмпирическим по своему характеру и потребует эталонов для определения чувствительности к тому или иному элементу.

Чтобы успешно проводить количественный анализ методом, основанным на градуировке по эталону (да и вообще любым методом), важно стандартизировать рабочие параметры прибора: сорт первичных ионов, их ток, плотность тока и энергию, окружение образца, эффективность детектирования и энергетическую полосу пропускания анализатора вторичных ионов. Только тогда, когда эти условия фиксированы, приобретают какой-то смысл результаты анализа с использованием коэффициентов относительной чувствительности к элементам, полученных для эталонов близкого к образцу состава. Если скомбинировать равенства (4.1) и (4.2) и поделить результат на такое же соотношение для эталонного элемента, чтобы исключить константы, то мы получим

$$\frac{i_A^\pm C_A^\pm}{i_{эм}^\pm C_{эм}^\pm} = \frac{\gamma_A^\pm}{\gamma_{эт}^\pm} = \varphi_A \cdot \varphi_{эм} = 1,00 \quad (4.4)$$

где i_A^\pm и $i_{эм}^\pm$ - сигналы вторичных ионов, а C_A и $C_{эм}$ - атомные концентрации элемента А и эталонного элемента в матрице. Пользуясь коэффициентами относительной чувствительности φ_A , найденными таким образом, можно по измеренным ионным сигналам для анализируемого образца вычислить относительную атомную концентрацию элемента в нем: $(i_A^\pm / i_{эм}^\pm) \varphi_A = C_A / C_{эм}$. Все относительные атомные концентрации можно нормировать к 100%, и тогда мы получим состав матрицы в атомных процентах при условии, что порог чувствительности установки ВИМС достаточен для регистрации всех основных компонентов образца. Метод, описанный выше, в различных вариантах применялся для объемного анализа различных матриц. В общем точность такого количественного анализа должна составлять 10%. Но при таком методе предъявляются весьма жесткие требования к эталонам и к однородности исследуемого образца. Точность подобных измерений, естественно, не выше, чем точность эталона или однородность образца.

Создать эталоны для любых матриц, какие только могут встретиться, невозможно. Поэтому необходимы эмпирические способы, которые позволяли бы по данным для нескольких эталонных образцов определять коэффициенты чувствительности φ_A для любой матрицы. Величина φ_A будет зависеть от параметра ϵ_s характеризующего электронные свойства эмитирующей ионы поверхности. Общий характер зависимости $\varphi_A(\epsilon_s)$ показан на рис. 4.12. Простейший способ оценки ϵ_s , состоит в нахождении $\epsilon_s = k(\varphi_1/\varphi_2)$, где k - произвольная постоянная, а φ_1 и φ_2 - коэффициенты относительной чувствительности для элементов 1 и 2, так что отношение φ_1 к φ_2 зависит от матрицы. Информацию об ϵ_s содержащуюся в спектрах вторичных ионов, дают также отношения вторичных ионов M^{2+}/M^+ , MO^+/M^+ , MN^+/M^+ . Стандартизовав условия функционирования установки и собрав экспериментальные данные типа показанных на рис.4.12 для эталонных образцов, уже можно извлекать из сигналов вторичных ионов достаточно точную количественную информацию почти при любой матрице (если только для нее известна величина ϵ_s).

При определении величины ϵ_s , следует отдавать предпочтение тем способам, которые основаны исключительно на информации, содержащейся в

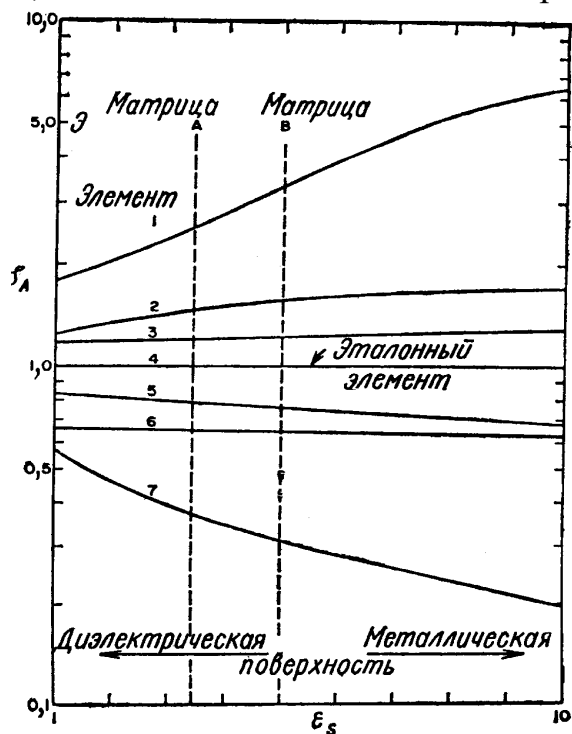


Рис.4.12. Зависимость коэффициентов φ_A относительной чувствительности к разным элементам от типа поверхности образца[1].

спектрах вторичных ионов или отношениях величин пиков этих ионов в спектре для неизвестного образца, т.е. информации типа отношений интенсивностей ионов M^{2+}/M^+ , MO^+/M^+ , MN^+/M^+ (иди любых других), зависящих от ε_s , но не зависящих от концентрации элементов. Кроме того, величину ε_s , можно рассчитать исходя из отношений ионных сигналов и концентраций двух или более компонентов, для которых φ_A/φ_A' зависит от матрицы. Подобный метод пригоден при обнаружении следов элементов в хорошо известной матрице. И наконец, можно просто выбрать величину ε_s руководствуясь исключительно аналитическим опытом и интуицией. Такой способ не так уж плох, как могло бы показаться. По крайней мере исключаются грубые ошибки (рис. 4.12).

Единственный набор коэффициентов чувствительности позволяет определять концентрации с ошибкой не более чем в 2 раза для большинства элементов в ряде весьма различающихся матриц. Любая модель, которая вводит в коэффициенты относительной чувствительности поправку на влияние матрицы, может лишь улучшить результаты. Привлекательные стороны описанного выше подхода таковы: простая модель, которую можно использовать в любом приборе независимо от каких-либо теоретических или физических констант и которая основывается исключительно на эталонах и измерениях в данном приборе. Выше основной упор мы делали на анализ объемного состава твердых тел, а не тонких поверхностных слоев. Поскольку объемный состав твердых мишеней можно задать достаточно точно, они и служат эталонами для проверки количественных моделей. Для поверхностных пленок толщиной менее 50 Å эталоны либо вообще невозможно, либо очень трудно изготовить.

Следовательно, количественные данные для внешних 50 Å можно получить лишь так же, как и в случае объемного образца, когда нет эталон

4.6. Глубинные профили концентрации элементов

При исследовании распределения того или иного элемента по слоям, параллельным поверхности образца, для обнажения глубоколежащих слоев твердого тела *in situ* в большинстве методов анализа поверхности (не только ВИМС) применяют распыление ионами. При этом разрешение по глубине, обеспечиваемое выбранным методом анализа поверхности, оказывается не очень существенным, поскольку разрешение будет определяться в основном перемешиванием в приповерхностных слоях и другими процессами, сопровождающими травление поверхности.

Разрешение по глубине, обеспечиваемое при данном методе определения профилей концентрации, можно характеризовать тем уширением профиля тонкого поверхностного слоя или резкой границы раздела между двумя различными материалами, которое обусловлено самим процессом измерения. Если толщина слоя (или глубина залегания границы раздела) превышает примерно $2R_p$ то из-за различных факторов, вызывающих

уширение измеряемого профиля концентрации (приборных и ионно-матричных эффектов), распределение для тонкого слоя оказывается близким к нормальному распределению со среднеквадратичным отклонением σ_R . За разрешение по глубине можно принять величину σ_R для этого распределения. Если слой толстый, то среднеквадратичное отклонение σ_M экспериментально наблюдаемого (измеренного) профиля связано с σ_R и σ_T соотношением $\sigma_M^2 = \sigma_R^2 + \sigma_T^2$, где σ_T - среднеквадратичное отклонение истинного распределения слоя. При $\sigma_M \gg \sigma_T$, например в случае тонкого слоя, величина σ_R приблизительно равна разрешению σ_R метода по глубине. Если принять, что измеренный профиль тонкого слоя описывается нормальным распределением, то можно рассмотреть и случай уширения границы раздела, и его связь с разрешением по глубине. Это разрешение можно вычислить по профилю ступенчатого изменения концентрации (ширина ступени $\gg \sigma_R$), когда форма истинного края ступени похожа на кривую интегрального нормального распределения со среднеквадратичным отклонением σ_t . Если концентрация изменяется резко ($\sigma_t \sim 0$), то разрешению по глубине σ_R соответствует величина σ_m , половина расстояния между глубинами, отвечающими 84 и 16% измеренной на опыте высоты ступени. В случае граничной области со значительной собственной шириной (т. е. со значительным σ_t) разрешение по глубине дается формулой $\sigma_R = (\sigma_m^2 - \sigma_t^2)^{1/2}$, причем нужно учитывать ошибки в величинах σ_m и σ_t . Случай профиля слоя с существенным σ_T можно рассчитать аналогично.

Все сказанное в данном разделе касается самых основных физических или приборных эффектов, связанных с травлением поверхности ионным пучком и проблемой распыления ионами без искажения профиля концентрации. Поэтому многое из сказанного относится к любому из методов анализа поверхности с использованием ионного травления.

Измерение профилей методом ВИМС сводится к регистрации сигнала вторичных ионов интересующего нас элемента как функции времени распыления. В случае однородной матрицы это время, выполнив соответствующие градуировочные измерения (распыление пленки известной толщины, измерения глубины кратера, коэффициентов распыления и т.д.), можно пересчитать в глубину залегания элемента. Изменение интенсивности вторичных ионов не всегда отражает относительное изменение концентрации элемента; поэтому нужна осторожность при интерпретации глубинных профилей, особенно вблизи самой поверхности, т. е. когда глубина меньше $R_p + 2\Delta R_p$, а также пленок, состоящих из различающихся по составу слоев, или матриц с неоднородным распределением следов элементов, которые способны даже при малой концентрации сильно повлиять на вторично-эмиссионные свойства образца. В последнем случае для получения результатов, отражающих реальную ситуацию, следует обработать измеренные профили так, как это делается при количественной интерпретации интенсивности вторичных ионов. Если это невозможно, нужно попытаться по крайней мере проградуировать ин-

тенсивность вторичных ионов изучаемого элемента по одному или нескольким элементам, равномерно распределенным в пленке. В общем абсолютная интенсивность вторичных ионов дает прямую информацию о распределении элемента по глубине лишь при малых концентрациях примеси в аморфной или монокристаллической матрице с равномерно распределенными основными компонентами и лишь при глубинах под поверхностью, превышающих 50 Å.

Пригодность метода ВИМС для определения глубинного профиля наряду с его высокой чувствительностью к большинству элементов делает его весьма привлекательным как метод изучения тонких пленок, ионной имплантации и диффузии. Факторы, существенные при проведении глубинного анализа методом ВИМС, могут быть разделены на две группы: приборные и обусловленные особенностями сочетания ион - матрица.

4.6.1. Приборные факторы, влияющие на разрешение по глубине при измерении профилей концентрации

Получить при методе ВИМС надежные сведения о глубинном профиле можно лишь в том случае, если поддерживается постоянная интенсивность тока первичных ионов и обеспечивается однородность плотности тока пучка в той части поверхности, из которой в масс-анализатор отбираются вторичные частицы. В стационарном сфокусированном ионном пучке плотность тока, падающего на образец, не постоянна по сечению пучка, а следовательно, и распыление поверхности в этих условиях не может быть равномерным. Если зона, из которой поступает информация, охватывает все сечение первичного пучка, то вклад в сигнал ионов с краев кратера будет искажать профиль концентрации элемента в приповерхностном слое (рис. 4.13).

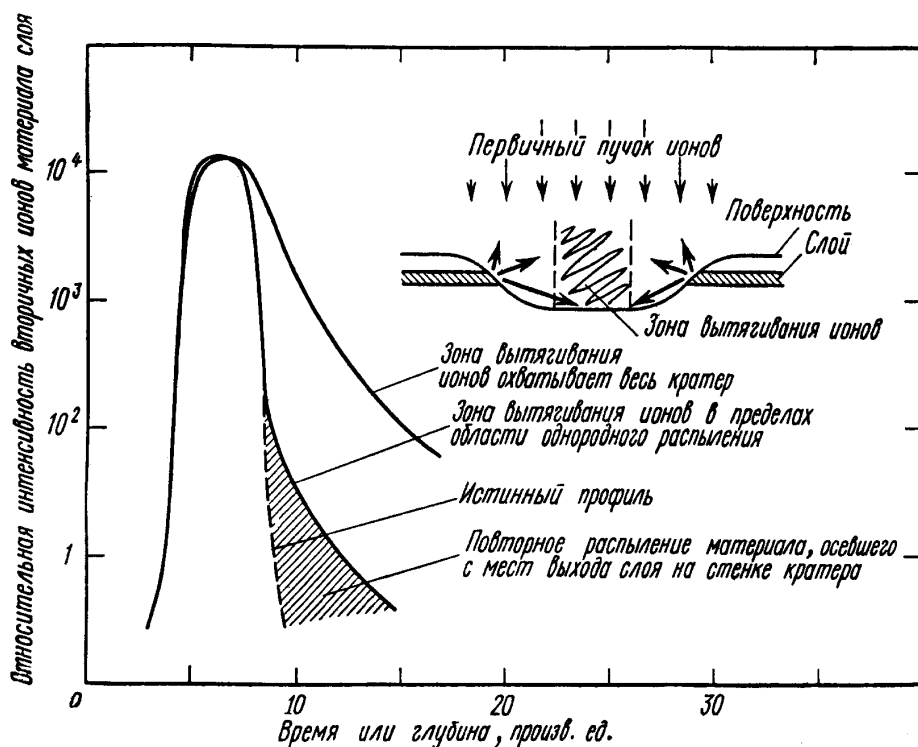


Рис.4.13. Переменный профиль концентрации в приповерхностном слое с указанием различных приборных факторов, которые приводят к искажению профиля по сравнению с истинным распределением[1].

Ошибки такого рода устраняются в ВИМС разными способами в зависимости от конструкции прибора. В устройствах, в которых не предусмотрена возможность определять распределение элемента по поверхности, обычно расфокусируют пучок так, чтобы его сечение было больше анализируемой области или вырезают при помощи диафрагмы из расфокусированного пучка определенный участок с однородной плотностью тока. Иногда на поверхности мишени помещают тонкую маску из материала, не дающего вторичных ионов, близких к анализируемым, которая ограничивает вторичную ионную эмиссию из областей неоднородной плотности первичного пучка.

Наиболее удовлетворительный способ решения проблемы - электрически развертывать сфокусированный ионный пучок в растр по достаточно большой площади поверхности мишени так, чтобы обеспечить в ее нейтральной части однородную плотность тока. При этом нужно уделить особое внимание системе развертки пучка: напряжение строчной и кадровой развертки должно изменяться линейно со временем, обратный ход пучка должен бланкироваться или хаотизироваться, а скорость развертки должна быть согласована с размерами пучка, чтобы соседние строки раstra перекрывались.

Чтобы полностью использовать достоинства этого метода, необходимо ограничить зону отбора вторичных ионов областью однородной плотности пучка. Осуществить это сравнительно просто в установках ВИМС, которые позволяют получать сведения о распределении вещества по поверхности. В

сканирующей микронзондовой установке, где первичный ионный пучок малого диаметра разворачивается в растр по поверхности, можно работать в режиме, в котором система детектирования регистрирует вторичные ионы лишь при прохождении лучом выделенного “окна”.

Даже тогда, когда зона, из которой собирается информация, ограничена областью однородной плотности тока, имеется еще ряд приборных эффектов, приводящих к искажению формы профилей концентрации. К примеру, эффект обратного осаждения на мишень ранее распыленного вещества: материал, распыленный с краев кратера, оседает на его дне (в том числе на поверхности анализируемой зоны) и затем вновь распыляется (рис. 4.13). Такой эффект обычно существенен лишь при измерении “хвостов” профилей с малой концентрацией и сильно ослабляется, если увеличить крутизну стенок кратера. К аналогичным искажениям профилей концентрации приводят адсорбция остаточных газов, или эффекты памяти установки. Добавим, что любой фактор, влияющий на анализ следов элементов методом ВИМС (наложение пиков молекулярных ионов, химическая чистота первичного ионного пучка, влияние несфокусированного компонента и периферийных частей пучка), также может исказить профиль в области малых концентраций.

4.6.2. Влияние ионно-матричных эффектов на разрешение по глубине при измерении профилей концентрации

Ряд эффектов, вызывающих ошибки при измерении профилей концентрации, связан с характеристиками каскада столкновений, создаваемого в твердом теле первичным ионом. Два таких эффекта - влияние средней глубины выхода вторичных ионов и перемешивание атомов в поверхностном слое. В большинстве случаев распределение анализируемых частиц простирается на глубину свыше 100 А. В этих условиях атомные перемещения в приповерхностном слое, внедрение атомов отдачи и иные связанные с матрицей эффекты вносят в искажение профилей концентрации значительно больший вклад, чем глубина выхода вторичных частиц.

Основными параметрами, определяющими относительные пробеги частиц в данной пленке, являются энергия первичных ионов, атомный номер Z и масса A бомбардирующих частиц и атомов мишени. Таким образом, измеряемый профиль концентрации должен зависеть от Z и A первичных ионов так же, как от их энергии. Еще один параметр, влияющий на его форму, - угол падения, т. е. угол между первичным ионным пучком и поверхностью мишени (обычно этот угол отсчитывают от нормали к поверхности). Увеличение угла падения приводит к уменьшению средней глубины проникновения частиц относительно поверхности образца и, следовательно, эквивалентно уменьшению энергии первичных ионов.

Кроме того, уширение или уменьшение крутизны, профиля концентрации может происходить из-за диффузии элементов, вызываемой или

усиливаемой радиационными повреждениями в твердом теле, локальным повышением температуры в облучаемой области и сильным электрическим полем, возникающим в результате зарядки поверхности первичным пучком. В общем случае роль всех этих факторов предсказать трудно. Что же касается напряженности поля, то в пленке толщиной 1000 Å при зарядке поверхности до 10 В она может достигать 10^6 В/см.

Одной однородности плотности первичного ионного тока по поверхности недостаточно для того, чтобы травление образца протекало равномерно. Скорость травления определяется топографией поверхности, чистотой и однородностью образца, что в свою очередь зависит от его состава, физического состояния и кристаллографической ориентации. Как правило, при контролируемых условиях работы установки и состояния образца уширение профиля, связанное с процессом ионного травления, не превышает 10% исследуемой глубины.

Внедренные первичные ионы и вызванные ими повреждения решетки мишени могут повлиять на форму профиля концентрации, оказав влияние на коэффициент распыления и вероятность ионизации распыленных частиц. Но если ионное травление осуществляется частицами с энергией 100 эВ/ат. ед. массы, то изменения матрицы вследствие внедрения ионов ограничены поверхностным слоем толщиной 100 Å. За его пределами концентрация внедренных ионов остается постоянной и сохраняется стабильное состояние матрицы.

4.7. Применение

Приложения ВИМС можно разбить на пять широких (частично перекрывающихся) областей: исследование поверхности, глубинные профили концентрации, распределение по поверхности, микроанализ и анализ объема твердого тела.

4.7.1. Исследование поверхности

В области анализа поверхности ВИМС применяется в основном для идентификации поверхностных атомов и молекул и для изучения динамики поверхностных явлений. Кроме того, динамику поверхностных процессов можно изучать, не внося заметных возмущений, поскольку для полного анализа достаточно удалить всего лишь 10^{-6} внешнего атомного слоя вещества. Методом ВИМС исследуются такие поверхностные явления, как катализ, коррозия, адсорбция и диффузия.

В приборах ВИМС, в которых предусмотрено все необходимое для напуска газа и нагревания образцов, можно изучать поверхностные процессы *in situ*. Информация, содержащаяся в масс-спектрах положительных и отрицательных вторичных ионов, дает некоторое представ-

ление о характере поверхностной связи и механизмах взаимодействия между газом и поверхностью. К хорошо документированным применениям ВИМС при изучении катализа относятся исследования разложения и синтеза аммиака на железе и состава поверхностного слоя серебра, используемого в качестве катализатора при окислении этилена. Каталитические процессы отличаются от реакций окисления или коррозии металлов тем, что активная зона каталитических реакций по размерам - порядка моноатомного слоя, тогда как при окислении она увеличивается из-за действия химических смещающих сил, направленных перпендикулярно границе раздела между адсорбированным слоем и металлом. Предметом ряда исследований, проведенных методикой ВИМС, были начальные фазы газовой коррозии и образования поверхностных соединений.

Извлечение количественной информации о поверхностном слое или зоне реакции на поверхности сопряжено с известными трудностями. Но как показано выше, процессы на поверхности часто можно изучать и без приведения полученных данных к атомным концентрациям частиц. Тип вторичных ионов и изменение их токов в зависимости от времени, температуры и давления газа дают достаточную информацию для того, чтобы судить о многих процессах, протекающих на поверхности образца. Во многих случаях высокая чувствительность и широкие возможности метода ВИМС компенсируют недостаточную количественную точность, позволяя извлекать качественные или полуколичественные сведения (особенно в плане качественного контроля при приготовлении и обработке поверхности), которые невозможно получить другими методами.

4.7.2. Глубинные профили концентрации

ВИМС - один из самых эффективных методов диагностики поверхности среди применяемых для измерения распределения концентрации элементов по глубине образца. Предел разрешения по глубине при таком методе не превышает 50 Å, а порог чувствительности меньше 10^{17} атом/см².

В настоящее время для изменения свойств приповерхностного слоя твердого тела широко пользуются методам ионного внедрения (имплантации). Распределение внедренных частиц по глубине определяют разными методами (радиоактивные изотопы, измерение электропроводимости, рентгеновские лучи, возникающие при бомбардировке тяжелыми ионами). Но применение подобных методов сопряжено с большими трудностями и возможно далеко не при всех сочетаниях легирующий ион - матрица. Метод ВИМС же свободен от таких ограничений и потому наиболее удобен при определении профилей концентрации внедренных частиц.

4.7.3. Распределение частиц по поверхности, микроанализ и объемный анализ

Рентгеновский микроанализ открыл путь для диагностики твердых тел и до сегодняшнего дня остается важнейшим методом такого анализа. Создание приборов ВИМС типа масс-спектрального микроскопа и растрового микрозонда расширило возможности микроанализа твердого тела, позволив достичь большей чувствительности, проводить изотопический и поверхностный анализ и обнаруживать присутствие элементов с малыми Z .

Масс-спектральные микроскопы дают качественную, а при некоторых условиях и количественную информацию о распределении элементов по поверхности образца. Они применяются при изучении выделений на границах зерен, различных эффектов и поли- и моно-кристаллах, диффузии (двумерного распределения в плоскости поперечных шлифов), фазового состава минералов и распределения поверхностных загрязнений.

Методом ВИМС проводится анализ двоякого рода: определение общего состава в объеме твердого тела и определение состава в отдельных его точках (т. е. микрообластях диаметром менее 25 мкм). Микроанализ методом ВИМС проводился для определения следов различных элементов, содержащихся в тех или иных зернах минералов, изотопического анализа РЬ *in situ* в ореоле радиоактивных включений (диаметром 1 - 2 мкм), элементного анализа взвеси и определения возраста некоторых фаз в минералах по отношению $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ и рубидиево-стронциевым методом. Анализ активных газов (таких, как H_2 , N_2 , O_2) в металлах этим методом сопряжен с известными трудностями.

Пока что нет такого метода, который полностью удовлетворял бы всем запросам всех исследователей, имеющих дело с поверхностью. Метод ВИМС не является исключением в этом отношении, но он занимает особое положение в области анализа состава объема и поверхности твердого тела, т. к. в ряде других отношений с ним не могут сравниться никакие другие методы. Высокая чувствительность к большинству элементов, возможность регистрации атомов с малыми Z и изотопического анализа, высокое разрешение по глубине при измерении профилей концентрации и возможность изучения распределения элементов по поверхности делают ВИМС методом трехмерного анализа изотопного и следового состава твердого тела (рис. 14).

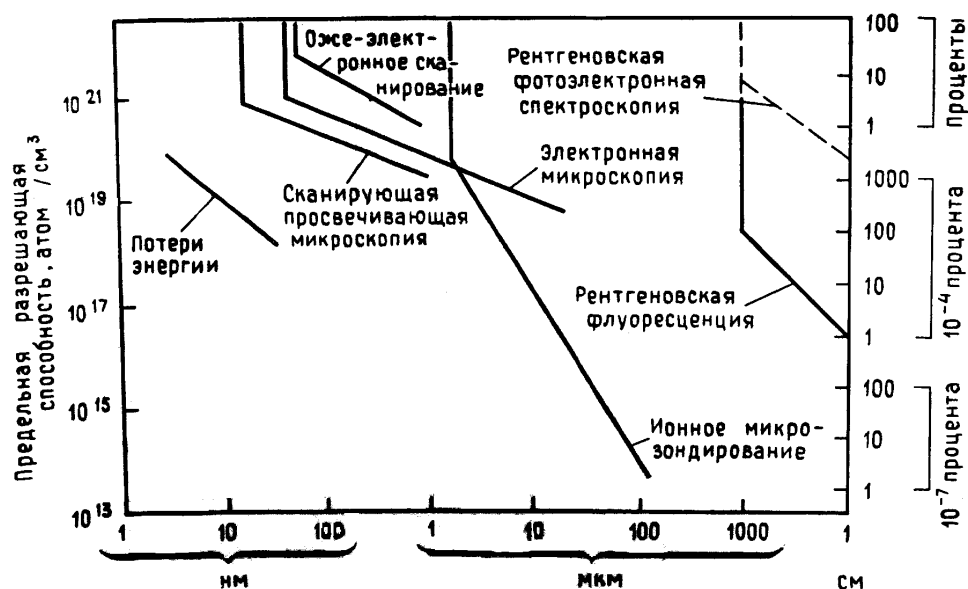


Рис.4.14. Влияние анализируемой площади на предельную разрешающую способность[2].

Многие задачи физики поверхности могут быть решены качественными или полуквантитативными методами, поэтому, не очень высокая точность количественных оценок, обеспечиваемая методом ВИМС, с лихвой компенсируется той ценной качественной информацией, которую он дает. ВИМС уже оказал большое влияние на микроанализ твердых тел в направлениях, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение. Дальнейшее развитие метода ВИМС должно быть направлено, главным образом, на решение проблемы количественного анализа и отыскания путей повышения его точности.

5. Инфракрасная Фурье-спектрометрия

Для измерения толщины эпитаксиальных слоев большое развитие получил метод Фурье-спектрометрии, основанный на использовании интерферометра Майкельсона. Этот метод имеет ряд преимуществ перед традиционным методом спектральной интерференции, может быть применен к широкому классу полупроводниковых структур.

Принцип действия интерферометра Майкельсона, позволяющего наблюдать оптическую разность хода по интерференции двух составляющих расщепленного луча, используется, например, в широко применяемом микроскопе МИИ – 4 для контроля толщины тонких пленок на отражающих покрытиях.

5.1. Принцип метода

Рассмотрим оптическую схему интерферометра Майкельсона (рис. 5.1). Падающий луч света от источника излучения с широким спектральным диапазоном после отражения от эпитаксиальной структуры разделяется на два

луча A и B . Фазы лучей A и B отличаются на $\Delta = \varphi_1 - \varphi_2 + \delta$, где φ_1 – сдвиг фазы луча A при его отражении от поверхности эпитаксиального слоя; φ_2 – сдвиг фазы луча B при его отражении от границы эпитаксиальный слой – подложка; δ – разность фаз, обусловленная оптической разностью хода, возникающей в результате прохождения луча B через эпитаксиальный слой. При нормальном падении луча δ определяется по формуле:

$$\delta = \frac{4 \cdot \pi \cdot d \cdot n_1}{\lambda}, \quad (5.1)$$

где n_1 – показатель преломления эпитаксиального слоя; d – толщина эпитаксиального слоя; λ – длина волны в вакууме.

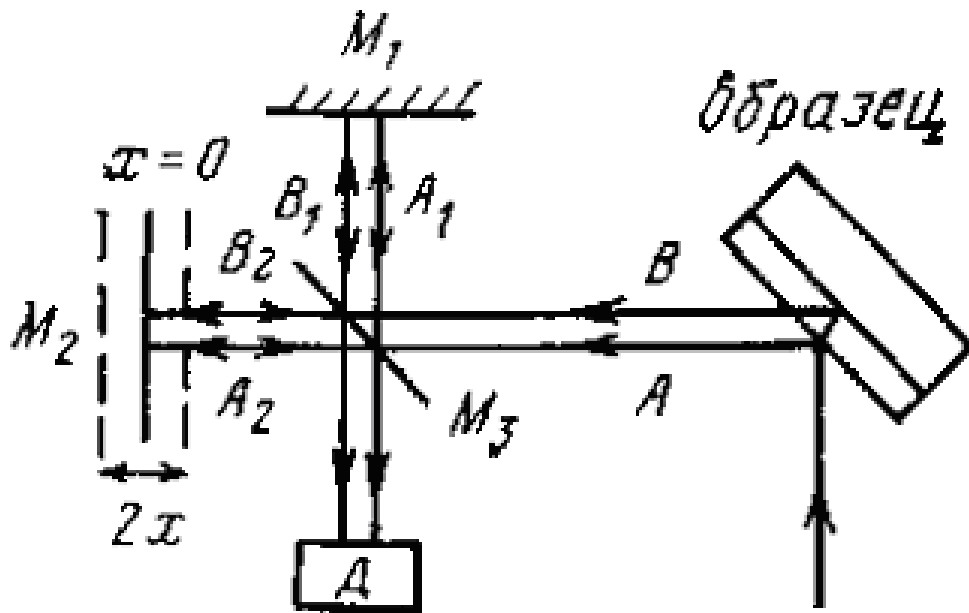


Рис. 5.1. Схема интерферометра Майкельсона

Полупрозрачным зеркалом M_3 каждый из лучей A и B расщепляется на два равных по амплитудам компонента: A_1, A_2 и B_1, B_2 . Лучи B_1, A_1 направляются на фиксированное зеркало M_1 а лучи A_2, B_2 – на подвижное зеркало M_2 . После отражения от соответствующих зеркал лучи A_1, A_2 и B_1, B_2 снова попадают на полупрозрачное зеркало M_3 , интерферируют и направляются на детектор. Зеркало M_2 совершает возвратно поступательное движение около некоторого среднего положения $x=0$, для которого оптическая длина пути в обоих плечах интерферометра одинакова. Перемещение зеркала M_2 на расстояние $\pm x$ от среднего положения $x=0$ вызывает появление фазового сдвига между лучами, прошедшими через два плеча интерферометра:

$$\Delta_M = 2 \cdot (2 \cdot \pi \cdot x / \lambda) = 4 \cdot \pi \cdot x / \lambda, \quad (5.2)$$

где x – разность хода лучей в двух плечах, равная смещению зеркала M_2 . Множителем «2» в (5.2) учитывается, что луч проходит через плечо интерферометра дважды. При непрерывном сканировании зеркала M_2 вследствие возникающего при этом фазового сдвига между интерферирующими лучами A_1, B_1 и A_2, B_2 интенсивность излучения на детекторе будет изменяться с положением зеркала M_2 . Для каждого из монохроматических компонентов падающего на образец излучения результирующий световой поток на входе детектора складывается из четырех гармонических колебаний:

$$\begin{aligned}
A_1 &= A_1^0 \cdot \cos(\omega \cdot t + \varphi_1); \\
A_2 &= A_2^0 \cdot \cos(\omega \cdot t - 4 \cdot \pi \cdot \nu \cdot x + \varphi_1); \\
B_1 &= B_1^0 \cdot \cos(\omega \cdot t - 4 \cdot \pi \cdot \nu \cdot d \cdot n_1 + \varphi_2); \\
B_2 &= B_2^0 \cdot \cos(\omega \cdot t - 4 \cdot \pi \cdot \nu \cdot d \cdot n_1 - 4 \cdot \pi \cdot \nu \cdot x + \varphi_2),
\end{aligned}$$

где ω – циклическая частота модуляции падающего излучения; A_1^0 , A_2^0 , B_1^0 , B_2^0 – амплитуды колебаний. Усредненный во времени сигнал на детекторе будет пропорционален интенсивности света I_x , полученной в результате интерференции этих колебаний:

$$\begin{aligned}
I(x) &= \int_{\nu} [A_1^0(\nu) \cdot A_2^0(\nu) + B_1^0(\nu) \cdot B_2^0(\nu)] \cdot \cos(4 \cdot \pi \cdot \nu \cdot x) d\nu + \\
&+ \int_{\nu} A_1^0(\nu) \cdot B_2^0(\nu) \cdot \cos[4 \cdot \pi \cdot \nu \cdot (d \cdot n_1 + x) + \varphi_1 - \varphi_2] d\nu + \\
&+ \int_{\nu} A_2^0(\nu) \cdot B_1^0(\nu) \cdot \cos[4 \cdot \pi \cdot \nu \cdot (d \cdot n_1 - x) + \varphi_1 - \varphi_2] d\nu = \\
&= I_{\Pi}(x) + I_{16}(x) + I_{26}(x).
\end{aligned} \tag{5.3}$$

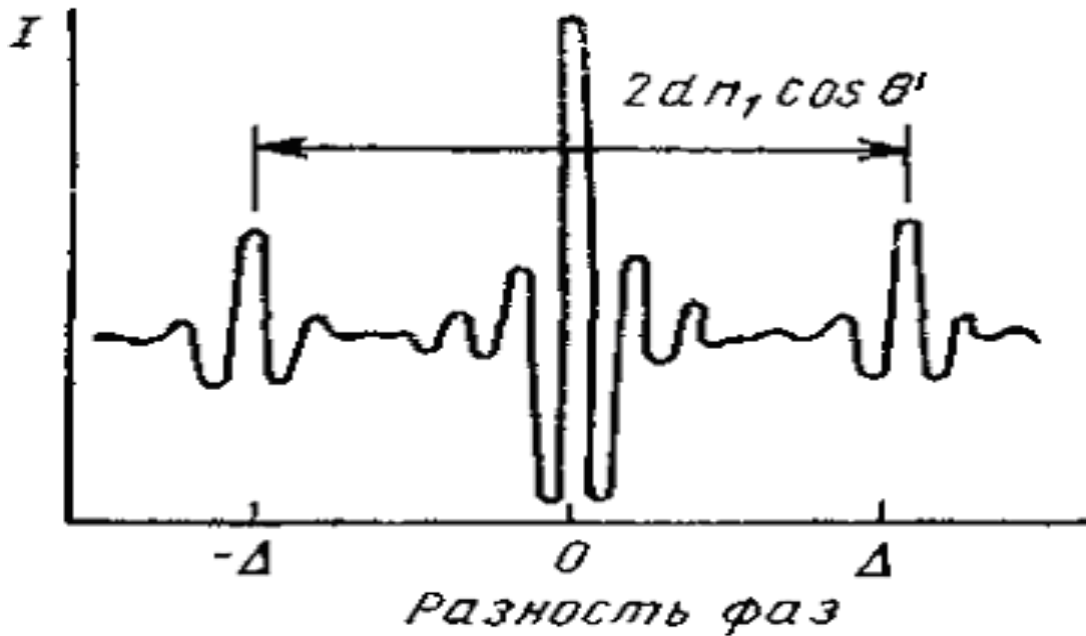


Рис. 5.2. Интерферограмма от эпитаксиальной структуры, регистрируемая интерферометром Майкельсона

Формула (5.3) описывает сигнал, форма которого показана на рис. 5.2. Интерферограмма состоит из центральной серии пиков (I_{Π}) и двух сопутствующих боковых серий (I_{16} , I_{26}). Из (5.3) видно, что максимум сигнала в центральной серии пиков будет наблюдаться в точке $x=0$, когда фазовые сдвиги монохроматических компонентов падающего излучения равны нулю. Как следует из (5.3), (5.1) и (5.2), максимум сигнала в сопутствующих боковых сериях пиков появляется тогда, когда разность фаз Δ_M , вводимая движущимся зеркалом M_2 , равна и компенсирует разность фаз Δ , возникающую при отражении света от образца. При этом интерференция лучей A_2 и B_1 дает со-

путствующий боковой главный максимум при $+\Delta_M$, а интерференция лучей A_1 и B_2 – боковой максимум при $-\Delta_M$.

Толщина эпитаксиального слоя определяется по положению боковых сопутствующих пиков относительно центрального максимума. Известно, что $\varphi_1 = \pi$, а фазовый сдвиг φ_2 зависит от уровня легирования подложки и длины волны света. Если в (5.3) пренебречь φ_2 , то положение максимума боковой серии, например I_{26} , относительно центрального максимума при $x=0$ определится из условия $d \cdot n_1 - x_{2\max} = 0$. Отсюда:

$$d = x_{2\max} / n_1. \quad (5.4)$$

На основе (5.4) строится следующий алгоритм операций проведения измерений. Фиксируются положения $-x_{1\max}$ и $x_{2\max}$ подвижного зеркала в моменты, когда на интерферограмме наблюдаются максимумы боковых серий; определяется длина хода зеркала между этими фиксированными положениями и вычисляется толщина эпитаксиального слоя по формуле:

$$d = (x_{2\max} - x_{1\max}) / (2 \cdot n_1). \quad (5.5)$$

Если угол падения луча в $\theta \neq 0$, то (5) запишется в виде:

$$d = (x_{2\max} - x_{1\max}) / 2 \cdot (n_1^2 - \sin^2 \theta)^{1/2}.$$

Такой способ определения толщины эпитаксиального слоя не учитывает влияния фазового сдвига φ_2 на результат измерения. Величина φ_2 входит в аргумент подынтегральной функции и поэтому влияет на положение бокового максимума. При этом смещение максимума будет зависеть от удельного сопротивления подложки и рабочего спектрального диапазона интерферометра. Для $\nu < 1000 \text{ см}^{-1}$ и $\nu > 1000 \text{ см}^{-1}$ зависимость φ_2 от волнового числа может быть аппроксимирована линейной функцией:

$$\varphi_2 = -a \cdot \nu + b, \quad (5.6)$$

где коэффициенты a и b различны для двух спектральных областей.

С учетом (5.6) слагаемое I_{26} для боковой серии при $\Delta = \Delta_M$ в (5.3) запишется в виде:

$$I_{26} = \int_{\nu} A_2^0(\nu) \cdot B_1^0(\nu) \cdot \cos[2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot (2 \cdot d \cdot n_1 - 2 \cdot x + a / (2 \cdot \pi) - b + \pi)] d\nu.$$

Аналогичное выражение может быть записано и для боковой серии I_{16} при $\Delta = -\Delta_M$. В аргумент подынтегральной функции b не входит и поэтому смещения бокового максимума не вызывает. Влияние параметра b проявляется только в нарушении симметрии боковой серии относительно максимума. Если не принимать во внимание асимметрию боковой серии, положение ее максимума определится из условия:

$$2 \cdot d \cdot n_1 - 2 \cdot x_{2\max} + a / (2 \cdot \pi) = 0. \quad (5.7)$$

Из (5.7) следует, что истинное значение толщины определяется по формуле:

$$d = x_{2\max} / n_1 - a / (4 \cdot \pi \cdot n_1) = d_{\text{изм}} - a / (4 \cdot \pi \cdot n_1).$$

Таким образом, спектральная зависимость фазового сдвига приводит к тому, что измеряемое значение толщины эпитаксиального слоя всегда больше истинного. Эта систематическая погрешность зависит от удельного сопротивления подложки и рабочего спектрального диапазона. В коротковол-

новой области a меньше, чем в длинноволновой, поэтому измеренная в коротковолновом диапазоне толщина эпитаксиального слоя ближе к истинной. Чтобы исключить систематическую погрешность, необходимо в результат измерения вносить поправку на фазовый сдвиг. Эта поправка может быть теоретически рассчитана для выбранного спектрального диапазона и для разных значений удельного сопротивления подложки на основе известной зависимости фазового сдвига φ_2 от длины волны света.

5.2. Диапазон измеряемых значений толщины эпитаксиального слоя

Максимальное значение измеряемой толщины эпитаксиального слоя определяется длиной хода подвижного зеркала. Перемещение зеркала должно быть таким, чтобы вводимая им разность хода Δ_M в плечах интерферометра компенсировала разность фаз Δ , возникающую в результате отражения света от эпитаксиальной структуры. Только при выполнении условия $\Delta = \Delta_M$ в интерферограмме появляются боковые серии пиков. Современные интерферометры дают возможность измерять максимальную толщину эпитаксиального слоя, равную 100 мкм. Нижний предел измеряемой толщины ограничивается эффектом взаимного перекрытия центральной и боковых серий интерферограммы. С уменьшением толщины боковые пики сближаются и перекрываются с центральной серией экстремумов. В этом случае интерферограмма искажается настолько, что определение толщины становится невозможным.

Перекрытие центральных и боковых экстремумов происходит при толщинах, меньших 8 мкм. Чтобы снизить нижний предел измеряемых толщин, с помощью ЭВМ вычитают из интерферограмм центральную серию пиков. Как следует из (5.3), центральная серия пиков является результатом интерференции лучей, отраженных как от поверхности эпитаксиального слоя, так и от его границы с подложкой. Амплитуда и спектральное положение центральных экстремумов зависят от оптических постоянных эпитаксиального слоя и подложки. Поэтому функцию $I_c(x)$ центрального участка интерферограммы можно аппроксимировать линейной комбинацией спектров отражения высокоомного монокристаллического образца исследуемого материала и центральных серий пиков интерферограмм для эпитаксиальных структур с толстым (более 10 мкм, чтобы исключить эффект перекрытия) эпитаксиальным слоем и различным удельным сопротивлением подложки. Коэффициенты этой линейной комбинации подбираются так, чтобы после ее вычитания из интерферограммы измеряемого образца центральный главный максимум при $x=0$ был равен нулю. Остаточные максимумы в центральном участке интерферограммы после такого вычитания становятся очень малыми по сравнению с боковыми пиками.

После вычитания центральной серии пиков положение боковых главных максимумов может быть определено для толщины эпитаксиального слоя 2 мкм и менее. Минимальное значение измеряемого значения толщины 0,6 мкм. Дальнейшее снижение нижнего предела измеряемых толщин ограничи-

вается резким уменьшением интерференционного эффекта вследствие малого фазового сдвига Δ для очень тонких эпитаксиальных слоев.

5.3. Погрешность измерения

В наиболее типичном случае, когда используется спектральный диапазон 2 ... 25 мкм и удельное сопротивление скрытого слоя находится в пределах $\rho=0,01 \dots 0,005$ Ом·см, систематическое завышение определяемой толщины эпитаксиального слоя не превышает 12 ... 20 %. Однако интерферометр Майкельсона обладает технической возможностью уменьшить случайную погрешность, возникающую главным образом при измерении полезных сигналов, соизмеримых с уровнем шума. Это имеет место, в частности, при слабом легировании подложки эпитаксиальной структуры, когда коэффициент отражения для границы раздела эпитаксиальный слой – подложка становится низким. За счет многократного сканирования подвижного зеркала может производиться накопление полезного сигнала, в результате чего отношение сигнала к шуму увеличивается в \sqrt{m} раз, где m – число сканов. В коммерческих зарубежных интерферометрах число сканов за один процесс измерения может достигать 64. Суммирование спектра и вычисление толщины эпитаксиального слоя производятся автоматически с помощью ЭВМ. Это достоинство интерферометра Майкельсона обеспечивает более высокую точность измерения толщины эпитаксиального слоя по сравнению с методом ИК интерференции. Случайная погрешность измерения толщины в интервале 0,75...70 мкм для структур pp^+ -типа $\delta=\pm(0,005 \cdot d+0,05)$ мкм с доверительной вероятностью 0,99, где d – измеряемая толщина, мкм.

6. Эллипсометрия.

6.1. Эллипсометрический метод измерения толщины пленок.

При проведении широких исследований по обработке технологии изготовления плёнок с оптимальными свойствами необходимо измерить ряд электрофизических параметров, которые оказывают наибольшее влияние на качество пленки, и контролировать их распределение по толщине и площади пленок.

К таким параметрам относят:

- толщина пленки
- распределение примеси по толщине
- удельное сопротивление
- качество поверхности пленки и плоскопараллельность.

Существует несколько методов измерения толщины эпитаксиальных слоев. Выбор того или иного метода зависит от типа пленки, ее назначения, толщины и требуемой точности. Широко распространены следующие методы определения толщины:

1. метод окрашивания шлифов
2. интерференционный метод
3. эллипсометрический метод
4. определение толщины пленки по дефектам упаковки.

Эллипсометрический метод из оптических методов самый информативный, т.к он позволяет определить толщину пленок, но и уровень легирования подложки, связанный с оптическими показателями подложки (показатель преломления, инстинкция). Это не разрушающий метод контроля. Им можно определять не только толщину, но и коэффициент преломления прозрачных пленок. Применяется для контроля толщины эпитаксиальных слоев в диапазоне от 1 до 10 мкм.

Эллипсометрический метод основан на оценке изменения состояния поляризации света, отраженного от поверхности исследуемого объекта. Этот метод называют иногда поляризационной спектроскопией или поляриметрия.

Электромагнитные волны и световые являются поперечными волнами, то есть векторы напряженности электрических и магнитных полей, волны взаимно перпендикулярны и перпендикулярны направлению ее распростра-

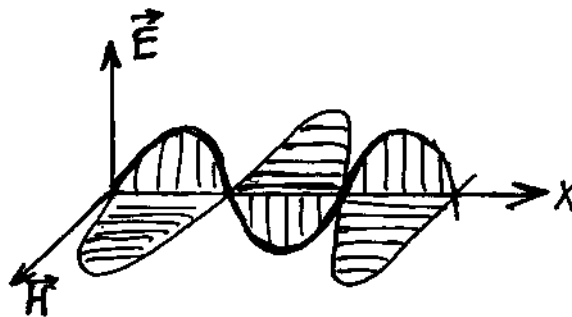
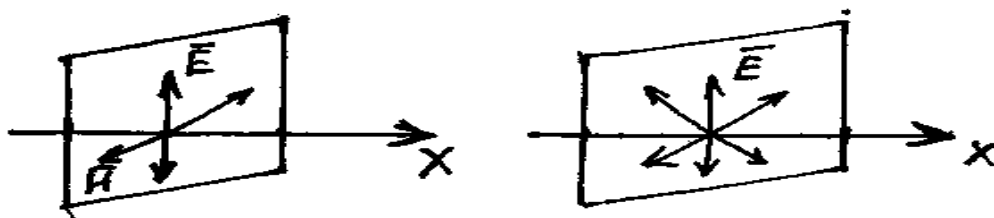


Рис. 6.3.

нения.

Если направление колебаний электрических и магнитных полей в волне сохраняются постоянно, то такая волна называется линейно поляризованной



волной.

Рис.6.4.

Если электрические и магнитные поля беспорядочно меняют свое направление, то такой свет называют неполяризованным или естественным.

Плоскость, параллельно направленная колебанию вектора напряженности электрического поля и направления распространения световой волны называется плоскостью поляризации.

Поляризация света – это получение поляризованного света из естественного светового луча.

Всякое устройство, с помощью которого можно получить поляризованный свет называется поляризатором.

Самый простой метод линейной поляризации света наблюдается при отражении светового луча, падающего на стеклянную пластинку под углом Брюстера. Закон Брюстера гласит, что при некотором φ_B угол между отраженным и преломленным лучом равен 90° .

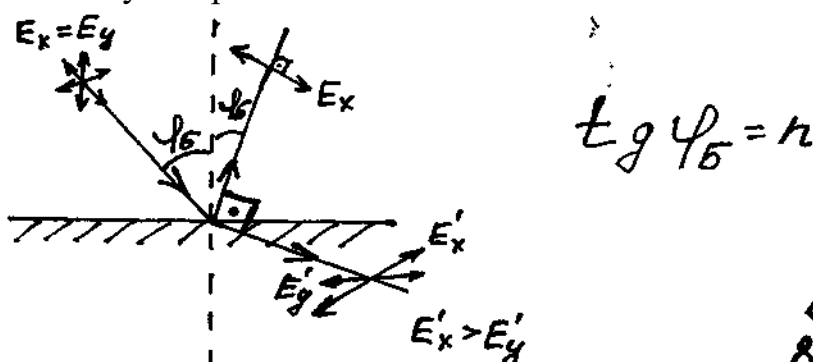


Рис.6.5.

Отраженный луч линейно поляризован так, что вектор E ортогонален плоскости отражения. Преломленный луч частично поляризован, т.е. в плоскости преломления составляющая вектора E больше чем в перпендикулярной плоскости.

С помощью второго поляризатора можно установить, является ли падающий на него свет линейно поляризованным. Поляризатор, применяемый для обнаружения поляризации света, называется анализатором.

Схема простейшего поляризационного прибора из двух стеклянных пластинок, расположенных по φ_B к падающему лучу имеющего следующий вид.

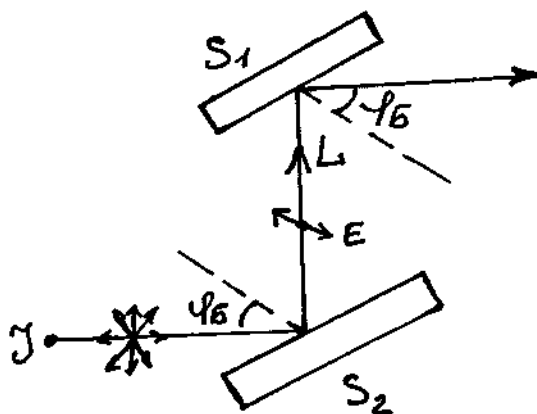


Рис. 6.6

Луч света от источника I падает под углом Брюстера φ_B на стеклянную пластинку S_1 благодаря чему он отражается полностью поляризованным. Колебания вектора E в отраженном свете совершаются перпендикулярно плоскости падения (т.е. плоскости чертежа).

Если S_2 , на которую падает луч света после отражения от S_1 расположена параллельно относительно S_1 , то луч света будет отражаться от нее оставаясь полностью поляризованным. Если S_2 , не меняя ее угла наклона по отношению к лучу L вращать вокруг этого луча, как вокруг оси, то интенсивность света отраженного от S_2 будет меняться, когда плоскость падения луча на S_2 будет перпендикулярна плоскости падения луча на S_1 , отраженный от S_2 луч полностью погаснет, т.к. по отношению к пластине S_2 он теперь ориентирован так, что колебания светового вектора совершаются в плоскости падения и при φ_B коэффициент отражения такого луча равен 0.

Этот прибор называют поляризационный прибор Норренберга.

Для получения линейно поляризованного света широкого распространения получили поляризационные призмы из двулучепреломляющих кристаллов вырезанных определенным образом.

В видимом диапазоне длин волн, наиболее распространенным является призмы Николя, Романо,

Призмы Николя.

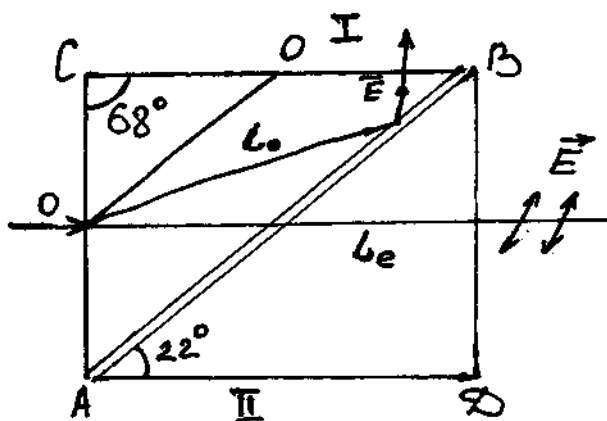


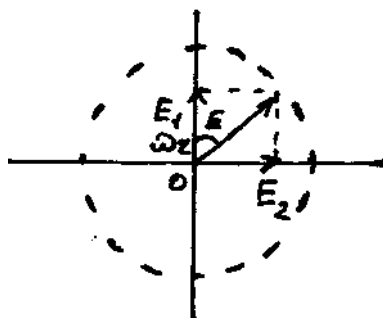
Рис.6.7.

Кристалл исландского шпата, которому придана форма призмы АДВС, разрезают по диагональной плоскости АВ на две части 1 и 2, которые склеивают канадским бальзамом. Исландский шпат обладает двойным лучепреломлением. При выбранных угловых соотношениях падающий из АС луч естественного света, разбивается на L_0 и L_1 . Коэффициент преломления исландского шпата $n_0=1,638$ - для L_0 , $n_1=1,486$ - для L_1 ; $n_B=1,550$ – для канадского бальзама. L_1 проходит через линзу без заметного ослабления. L_0 испытывает полное внутреннее отражение от поверхности раздела, то есть от канадского бальзама и падает на зачерненную грань кристалла, где и поглощается.

OO' – оптическая ось кристалла направленный в которую луч света не разбивается на два луча, то есть L_0 или L_1 идут с одной скоростью. Оба луча линейно поляризованы во взаимно перпендикулярном направлениях из необыкновенного луча. Вектор E параллелен плоскости проходящей через оптическую ось кристалла и луча, то есть колеблется в плоскости чертежа, а у L_0 вектор E перпендикулярен плоскости чертежа и поглощается зачерненной поверхностью.

Кроме линейно поляризованного света существует эллиптический поляризованный свет. В частном случае поляризованный по кругу.

Эллиптический поляризованный свет – свет, в котором вектор напряженности электрического поля совершает вращение вокруг направления распространения света с числом оборотов в секунду равно частоте световых колебаний.



Свет распространяется перпендикулярно плоскости чертежа и такой же процесс имеет место для вектора напряженности магнитного поля. Если вращение вектора напряженности электрического поля совершается по часовой стрелке, сам луч идет на встречу наблюдателю, то свет поляризован по правому кругу. Если вращение при тех же условиях осуществляется против часовой стрелки, то свет поляризован по левому кругу. Иногда эллиптически поляризованный свет удобнее использовать чем линейно поляризованный свет.

Простым преобразованием линейно поляризованным в круговую, служит пластина из анизотропного материала (слюда кварца, исландский шпат) вырез параллелен оси кристалла. Такая пластина называется пластина в четверть длины световой волны. Эта пластина служит либо для введения разности фаз равное $\pi/2$, что приводит к превращению линейно поляризованного света в эллиптический или поляризованный по кругу, либо наоборот для обратного действия, то есть компенсации разности фаз и превращения круговой в линейную. Поэтому эта пластина называется компенсатором. ЧВП вызывают у обыкновенных и необыкновенных лучей разность хода равно нечетному числу четверти длин волн.

$$d(n_0 - n_e) = (2k+1)\lambda/4$$

d - толщина пластины

n_0 - коэффициент преломления L_0

n_e - коэффициент преломления L_e

В оптической системе есть:

- поляризатор
- анализатор
- ЧВП

Поляризатор и анализатор располагаются таким образом, чтобы плоскости колебания проходили через них, были взаимно перпендикулярны. Тогда при отсутствии исследуемого объекта свет через прибор практически не проходит. После установления объекта из-за изменения поляризации света часть света начинает проходить через прибор, т.е, падая на объект, свет из линейно поляризованного становится эллиптическим. Вращая пластинку в четверть длины волны, добиваются того, что свет опять линейно поляризован. Однако плоскость колебания света теперь оказывается повернутой по отношению плоскости колебания поляризатора на некоторый угол. Для гашения света проход через прибор нужно повернуть на угол.

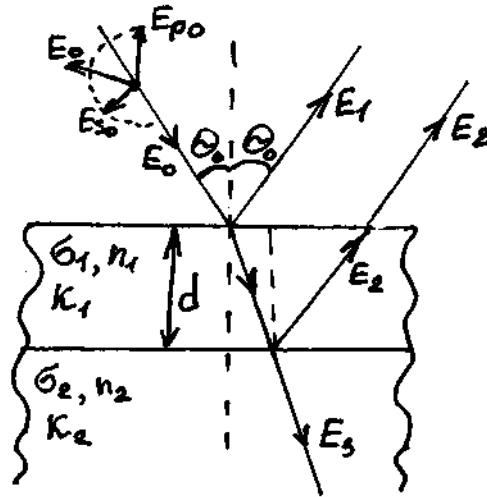


Рис.6.8.

На эпитаксиальную плёнку падает луч света E под углом θ_0 . Подложка характеризуется σ_2, n_2, R_2 часть света E , отразится под тем же углом θ_0 , часть испытает преломление. На поверхность эпитаксиальной плёнки толщиной d , падает линейно поляризованный свет E_0 , который можно представить в виде двух ортогональных компонентов E_{po} и E_{so} , компонента S перпендикулярна плоскости падения, E_{po} параллельно состоянию поляризовано падающего света может охарактеризовать двумя электрическими параметрами, который определяется

$$\operatorname{tg}\varphi_0 = \left(\frac{E_{po}}{E_{so}} \right)$$

Это соотношение амплитуд двух компонентов излучения

$$\Delta_0 = \Delta_{po} - \Delta_{so} - \text{разность фаз между ними}$$

После отражения от эпитаксиального слоя эти параметры будут:

$$\operatorname{tg}\varphi_1 = \left(\frac{E_{po}}{E_{so}} \right), \quad \Delta_1 = \Delta_{p1} - \Delta_{s1}$$

Изменение состояния поляризации даётся основным уравнением эллипсометрии, полученным Друде

$$(\operatorname{tg}\varphi) \cdot e^{i\Delta} = \frac{\overline{R_p}}{R_s} = \left| \frac{R_p}{R_s} \right| \cdot e^{i(\Delta_p - \Delta_s)} = \frac{r_{01p} + r_{12p} \cdot e^{-2i\delta}}{1 + r_{01p} \cdot r_{12p} \cdot e^{-2i\delta}} \cdot \frac{1 + r_{01s} \cdot r_{12s} \cdot e^{-2i\delta}}{r_{01s} + r_{12s} \cdot e^{-2i\delta}}$$

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\operatorname{tg}\varphi_1}{\operatorname{tg}\varphi_0} = \frac{E_{p1} \cdot E_{s0}}{E_{s1} \cdot E_{p0}} = \frac{R_p}{R_s}$$

$\overline{R_p}$ - комплексный коэффициент отражения.

$$\Delta = \Delta_1 - \Delta_0 = \Delta_p - \Delta_s$$

Параметр Δ равен разности фаз между р и s компонентами, возникший после отражения от исследуемой структуры. Падающий луч линейно поляризован, т.е фазы р и s компоненты падающего луча совпадают.

(*)- связь уравнения Друде с коэффициентом отражения и толщиной плёнки.

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda} \cdot (n_1^2 - \sin^2 \theta_0)^{\frac{1}{2}} - \text{разность хода за счёт прохождения слоя толщиной } d$$

01- граница воздух-слой

12- граница эпитаксиальный слой-подложка

Γ_{01P} , Γ_{12P} , Γ_{01S} , Γ_{12S} – коэффициенты отражения Френкеля р и s компоненты для соответствующих границ.

Для подложки с известной постоянной n_1 и n_2 на определённой длине волны λ и определённых плёнок с заданным показателем n_1 величины Δ и φ могут быть определены функцией от толщины d . Значит по измеренным значениям углов Δ и φ можно определить толщину эпитаксиального слоя.

δ входит в основное уравнение, несёт информацию о толщине слоя, а коэффициент Френеля содержит информацию об уровне легирования. Из основного уравнения эллипсометрии следует, что поляризованные углы есть переход функции толщины d с величиной периода d_0 , определяется из условия

$$d_0 = \frac{\lambda}{\alpha \sqrt{n_1^2 - \sin^2 \theta}}$$

Период d_0 слабо зависит от угла падения, но сильно меняется от длины волны.

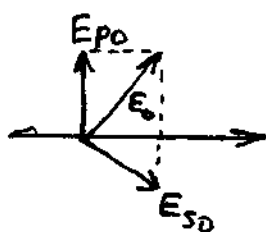


Рис.6.9.

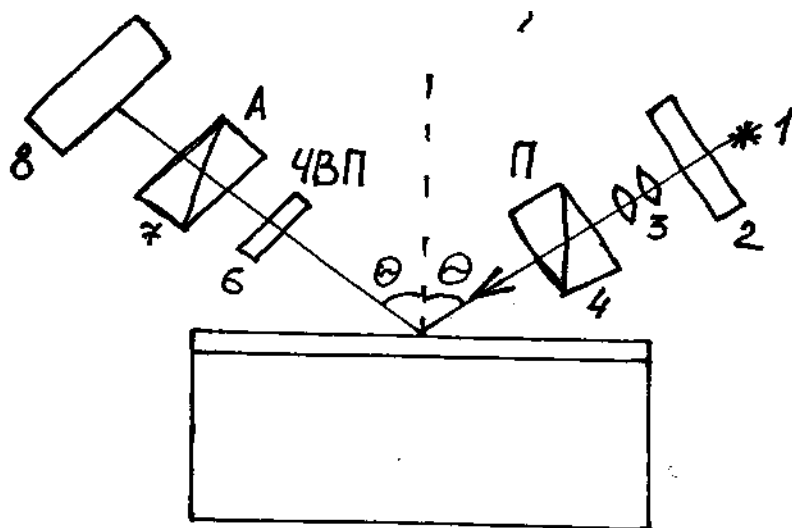


Рис.6.10. Принципиальная схема эллипсометра

- 1- источник света (глобар),
- 2- монохроматизирующий фильтр,
- 3- коллематор,
- 4- поляризатор (призма Николя)
- 5- образец,
- 6- компенсатор (четверть волновая пластинка),
- 7- анализатор (призма Николя),
- 8- фотоприёмник.

Эллипсометр состоит из двух частей анализатора и поляризатора, расположенных под углом 2θ . Коллимированный монохромный свет сначала линейно поляризуется поляризатором **4**. После отражения от исследуемой структуры свет поляризуется, эллиптически проходит через компенсатор **6** и линейно поляризуется вторично. Состояние вторичной поляризации определяется анализатором **7** и интенсивность света определяется либо визуально, либо с помощью фотоумножителя. Поляризатор и анализатор вращаются до получения гашения света. При этих условиях эллиптичность, вызванная поляризатором, компенсатором и анализатором, противоположно эллиптичности, возникает при отражении света от пленки и подложки. Из отсчета гасящих положений поляризатора и анализатора могут быть определены:

$$\varphi \rightarrow \operatorname{tg} \varphi \text{ (поляризатор)}$$

$\Delta \rightarrow$ анализатор.

Для определения толщины пленки используется графический метод. По заданным толщинам и уравнениям легирования n взяты с определенным интервалом вычисляют поляризационные углы Δ и φ . По оси (x) откладывают Δ от 0 до 360° , по (y) откладывают φ от 0 до 90° .

Так как Δ и φ являются периодическими функциями толщины, то номограммы имеют вид замкнутых кривых. Каждому значению уравнения легирования соответствует замкнутая кривая и поэтому на номограммах имеет серию циклов, отвечающих различным n .

Экспериментально измеренная точка с координатами (Δ и φ) ложится на определенную эмпирическую кривую, указывая значение толщины и концентрации носителей подложки.

7. Инфракрасная интерференция

В лабораторной и производственной практике используется несколько методов измерения толщины эпитаксиальных слоев. Выбор метода, его метрологические показатели и диапазон применимости определяются целым рядом факторов, учитывающих свойства объекта контроля, возможность реализации на нем физического принципа метода измерений, степень разрушающего воздействия на измеряемый образец.

7.1. Физические основы метода

При определенных условиях отражение света от эпитаксиальной структуры сопровождается интерференционным эффектом, который может быть использован для измерения толщины эпитаксиального слоя. Для возникновения интерференции необходимо, чтобы падающее излучение отражалось не только от поверхности эпитаксиального слоя, но и от его границы с подложкой. Это означает, что эпитаксиальный слой должен быть прозрачным в используемом интервале длин волн и оптические постоянные эпитаксиального слоя в этом спектральном диапазоне должны отличаться от оптических постоянных подложки. Все эти условия выполняются для эпитаксиальных структур, которых эпитаксиальный слой содержит малую концентрацию свободных носителей, а подложка сильно легирована. В этом случае используется выражение для коэффициента отражения R от двухслойной структуры

$$R = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos(\delta + \varphi_2 - \varphi_1)}{1 + r_1^2 r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos(\delta + \varphi_2 - \varphi_1)}, \quad (7.1)$$

где r_1^2 — коэффициент отражения света от поверхности эпитаксиального слоя; r_2^2 — коэффициент отражения света от границы эпитаксиальный слой — подложка; δ — сдвиг фаз интерферирующих лучей из-за их оптической разности хода; φ_1 — сдвиг фазы при отражении луча от поверхности эпитаксиального слоя; φ_2 — сдвиг фазы при отражении луча от границы раздела эпитаксиальный слой — подложка. При нормальном падении луча

$$\delta = \frac{4\pi d n_1}{\lambda}, \quad r_1^2 = \left(\frac{n_1 - 1}{n_1 + 1} \right)^2, \\ r_2^2 = \frac{(n_2 - n_1)^2 + k_2^2}{(n_2 + n_1)^2 + k_2^2}. \quad (7.2)$$

Здесь n_1 — показатель преломления эпитаксиального слоя; n_2 — показатель преломления подложки; k_2 — коэффициент экстинкции подложки, $k_2 = \alpha\lambda/4\pi$ (где α — коэффициент поглощения); λ — длина волны в вакууме; d — толщина эпитаксиального слоя.

Показатель преломления сильнолегированных полупроводников зависит от длины волны падающего излучения за счет поглощения на свободных носителях заряда. Чем выше концентрация носителей, тем сильнее проявляется эта зависимость. На рис. 1 для примера по данным приведен показатель преломления кремния в функции длины волны для двух значений концентрации электронов.

Как видно из рис. 1, при $N < 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что соответствует $\rho > 0,02 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ для кремния n -типа, в диапазоне $\lambda = 2 \dots 25 \text{ мкм}$, который наиболее часто используется для измерения толщины эпитаксиального слоя, показатель преломления кремния очень слабо зависит от длины волны излучения. При более высоком уровне легирования, когда $N > 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, показатель преломления уменьшается с ростом длины волны по отношению к нелегированному кремнию, достигает минимума и затем резко возрастает в длинноволновой области спектра. Положение минимума показателя преломления зависит от концентрации носителей и с увеличением N сдвигается в коротковолновую область. Для $N \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что соответствует $\rho < 0,01 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ для n -типа кремния, минимум располагается в диапазоне $\lambda < 25 \text{ мкм}$. Что касается коэффициента экстинкции k_2 , то его значение монотонно растет с увеличением длины волны. В соответствии с ходом спектральных зависимостей показателя преломления $n_2(\lambda)$ и коэффициента экстинкции $k_2(\lambda)$ коэффициент отражения (1) для эпитаксиальной структуры в функции от длины волны света будет представлять собой осциллирующую кривую из чередующихся экстремумов правильной симметричной формы, огибающая которых со стороны интерференционных минимумов имеет характерный вид, показанный на рис. 2. Размах экстремумов интерференции возрастает с увеличением длины волны, и при определенной λ_{min} , зависящей от концентрации носителей в подложке, на огибающей появляется минимум R_{min} , обусловленный наличием минимума в спектральной зависимости $n_2(\lambda)$.

Формула для расчета толщины эпитаксиального слоя по наблюдаемым положениям интерференционных

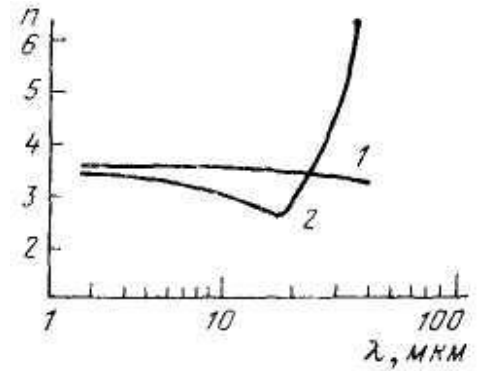


Рис. 7.1. Спектральная зависимость показателя преломления кремния с различной концентрацией свободных носителей: 1- $N=10^{18} \text{ см}^{-3}$; 2- $N=10^{19} \text{ см}^{-3}$

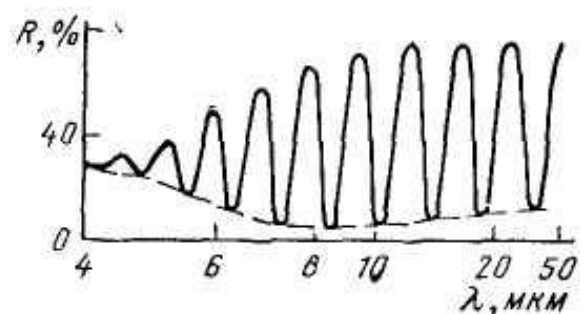


Рис. 7.2. Спектральная зависимость коэффициента отражения эпитаксиальной структуры кремния при $N=1,2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ в подложке и толщине эпитаксиального слоя 60 мкм

экстремумов может быть получена из рассмотрения рис. 7.3, где изображена схема отражения лучей света от эпитаксиальной структуры.

Луч света I_0 падает на поверхность слоя в точке A под углом Θ к нормали. Часть падающего пучка света отражается от поверхности, образуя отраженный луч I_1 , а оставшаяся доля излучения проникает в эпитаксиальный слой и, распространяясь под углом преломления Θ' , достигает подложки в точке B . После отражения от подложки прошедший луч света преломляется в точке C на поверхности эпитаксиального слоя и распространяется далее параллельно лучу I_1 . Для упрощения анализа здесь не рассматривается эффект многократного внутреннего отражения. Если длина волны падающего излучения меняется, то в результате сложения колебаний I_1 и I_2 будут наблюдаться максимумы и минимумы интенсивности отраженного света, соответствующие тем длинам волн, для которых разность фаз между лучами I_1 и I_2 равна целому числу полуволн. Результирующая разность фаз определится фазовыми сдвигами, которые испытывают лучи света при отражении от эпитаксиальной структуры и оптической разностью хода между лучами I_1 и I_2 . В точке A отраженный луч I_1 изменит свою фазу на φ_1 , тогда как прошедший луч будет находиться в фазе с падающим лучом. При отражении от оптически более плотной непоглощающей среды, какой является эпитаксиальный слой, сдвиг фаз $\varphi_1 = \pi$. В точке B отраженный луч также испытывает сдвиг фазы, но на φ_2 , которая зависит от оптических постоянных n_2 и k_2 подложки на ее границе с эпитаксиальным слоем.

7.2. Выбор спектрального диапазона и требования к параметрам подложки

Спектральный диапазон ИК спектрофотометров, обычно используемых для измерений толщины эпитаксиальных слоев, лежит в интервале 2...50 мкм. Для получения интенсивной интерференции в этом интервале длин волн рекомендуется при измерениях толщины эпитаксиальных слоев кремния использовать подложку с удельным сопротивлением не превышающим 0,02 Ом·см ($N \geq 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

В настоящее время широко применяются в микроэлектронике эпитаксиальные структуры со скрытым диффузионным слоем. При изготовлении таких структур на поверхности слаболегированных подложек перед эпитаксиальным наращиванием создается тонкий диффузионный слой. Как и в эпитаксиальных структурах с сильнолегированной подложкой, отражение света и интенсивная интерференция будут наблюдаться, если удельное сопротивление скрытого диффузионного слоя, усредненное по его толщине и определяемое как произведение $\rho = R_s d$, удовлетворяет критерию $R_s d < 0,02 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Однако для структур со скрытым слоем одного этого условия недостаточно, чтобы получаемый спектр отражения можно было интерпретировать на основе однослойной модели интерференции и использовать для определения толщины эпитаксиального слоя рассмотренный алгоритм вычислительных операций. Если толщина скрытого диффузионного слоя недостаточно велика, он становится прозрачным для падающего излучения и отражение света происходит как от границы эпитаксиальный слой — скрытый слой, так и от границы скрытый слой — подложка. Интерференционная картина приобретает сложный характер, так как включает в себя информацию не только о толщине эпитаксиального, но и скрытого слоя.

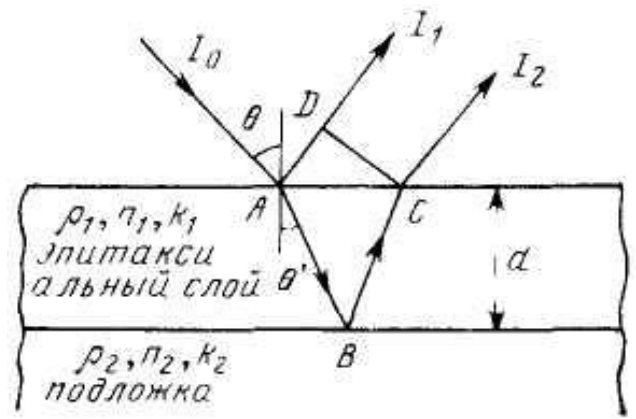


Рис. 7.3. Схема отражения луча света от эпитаксиальной структуры с сильнолегированной подложкой

Для примера на рис.7.4 приведена теоретически рассчитанная интерферограмма для двухслойной структуры, в которой эпитаксиальный и скрытый слой даны в виде ступенчатых функций распределения концентрации примесей. Как видно из рисунка, в интервале коротких длин волн, когда коэффициент экстинкции достаточно мал и прозрачность диффузионного слоя велика, результирующий спектр отражения представляет собой взаимное наложение интерференционных картин, возникающих в результате отражения света от двух границ скрытого слоя. Форма интерференционного спектра зависит от соотношения толщин скрытого и эпитаксиального слоев, и обработка такой интерферограммы по описанному выше алгоритму не дает истинной толщины эпитаксиального слоя.

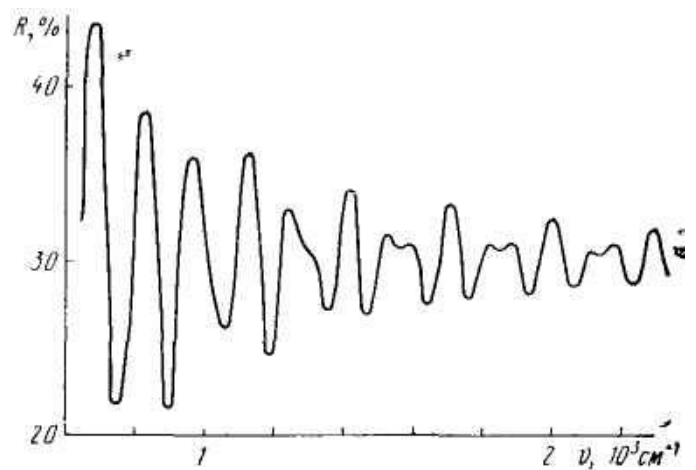


Рис. 7.4. Интерферограмма от эпитаксиальной структуры со скрытым слоем.

Толщина эпитаксиального слоя 10 мкм; толщина скрытого слоя 5 мкм; концентрация носителей в скрытом слое $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$

С увеличением длины волны прозрачность скрытого слоя уменьшается и спектр отражения приобретает форму, соответствующую однослойной модели интерференции. В этом случае спектральное положение интерференционных экстремумов характеризует толщину эпитаксиального слоя. Таким об-

разом, при проведении измерений на структурах со скрытым слоем необходимо использовать длинноволновый участок спектра. Граница этого спектрального диапазона со стороны коротких длин волн определяется толщиной и уровнем легирования диффузионного слоя. Для толщины эпитаксиального слоя $d > 2$ мкм, что на практике соответствует нижнему пределу диапазона толщин, измеряемых методами ИК интерференции, коротковолновая граница рабочего спектрального диапазона не должна опускаться ниже 14 мкм, если скрытый слой имеет минимальную толщину 3 мкм при уровне легирования $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($\rho = 0,01$ для кремния n -типа).

С увеличением уровня легирования и толщины скрытого слоя рабочий спектральный диапазон может быть расширен в сторону коротких длин волн.

7.3. Диапазон измеряемых толщин

Нижний предел измеряемой толщины эпитаксиального слоя зависит от выбранного способа обработки интерферограмм. Если расчет толщины проводится по спектральному положению экстремумов, то нижний предел измеряемого значения толщины определяется из условия получения на интерферограмме по крайней мере одного экстремума, которое для $N > 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ и максимума $P = 1,0$ реализуется теоретически при $d > 0,2$ мкм. Для измерения толщины по разности порядков двух экстремумов необходимо, чтобы на интерференционной картине наблюдалось по крайней мере два экстремума. Это условие выполняется при $d > 0,5$ мкм. Приведенные оценки нижнего предела измеряемых толщин сделаны исходя из идеализированной модели интерференции, предполагающей, что отражающая межслойная граница является резкой. На практике это условие не реализуется. Наличие переходных слоев на границе эпитаксиальный слой — подложка приводит к уменьшению амплитуды интерференционных экстремумов. В результате точность отсчета их спектрального положения падает и резко возрастает погрешность измерения толщины. По этой причине в производственной практике ИК интерференция используется для измерения толщины эпитаксиального слоя $d > 1$ мкм. С увеличением толщины эпитаксиального слоя плотность экстремумов на шкале волновых чисел растет, и максимальное значение определяемой толщины должно зависеть от спектрального разрешения измерительного прибора. Однако верхняя граница диапазона измеряемых значений толщины определяется обычно недостаточным коллимированием светового пучка, особенно в случае применения фокусирующих приставок отражения. Непараллельность луча приводит к уширению полос интерференции, поэтому с увеличением толщины эпитаксиального слоя размах экстремумов и контрастность интерференционной картины уменьшаются. Верхний предел измеряемого значения толщины обычно достигает 80 мкм.

7.4. Интерференция в видимой области спектра

Как указывалось выше, использование интервала длин волн 2...50 мкм позволяет измерять толщину эпитаксиального слоя более 1 мкм, так как при меньших значениях толщины в спектре отражения отсутствует интерференционный экстремум. Чтобы устранить это ограничение, необходимо уменьшить длину волны. Для гомоэпитаксиальных структур смещение рабочего спектрального диапазона в коротковолновую область спектра не дает практически полезного эффекта, так как при коротких длинах волн коэффициент отражения света от границы эпитаксиальный слой — подложка настолько мал, что интерференционная картина не наблюдается. Однако для некоторых типов гетероструктур метод интерференции в видимой области спектра является эффективным средством контроля толщины тонких слоев. К таким структурам относятся, например, эпитаксиальные структуры кремний на сапфире, структуры поликристаллический кремний — диэлектрик — кремний, эпитаксиальные структуры феррит-гранатов.

Диапазон измеряемых значений толщины и погрешность измерений

Интерференция в видимой области спектра позволяет измерять толщину эпитаксиального слоя в гетероструктурах с диэлектрической подложкой вплоть до 0,2...0,3 мкм. Верхний предел измеряемого значения толщины может ограничиваться влиянием сильного поглощения света в эпитаксиальном слое. По мере увеличения толщины слоя вследствие поглощения света амплитуда экстремумов уменьшается и интерференционный контраст исчезает.

Для эпитаксиальных слоев кремния, например, верхний предел измеряемой толщины эпитаксиального слоя не превышает нескольких микрометров. Случайная погрешность измерений толщины на практике находится с вероятностью 0,95 в доверительных границах $\pm 5\%$.

7.5. Инфракрасная Фурье-спектрометрия

Для измерения толщины эпитаксиальных слоев большое развитие получил метод фурье-спектрометрии, основанный на использовании интерферометра Майкельсона. Этот метод имеет ряд преимуществ перед традиционным методом спектральной интерференции, может быть применен к широкому классу полупроводниковых структур.

7.6. Принцип метода

Рассмотрим оптическую схему интерферометра Майкельсона (рис. 5). Падающий луч света от источника излучения с широким спектральным диа-

пазом после отражения от эпитаксиальной структуры разделяется на два луча A и B . Фазы лучей A и B отличаются на $\Delta = \varphi_1 - \varphi_2 + \delta$, где φ_1 — сдвиг фазы луча A при его отражении от поверхности эпитаксиального слоя; φ_2 — сдвиг фазы луча B при его отражении от границы эпитаксиальный слой — подложка; δ — разность фаз, обусловленная оптической разностью хода, возникающей в результате прохождения луча B через эпитаксиальный слой. При нормальном падении луча δ определяется по (7.2).

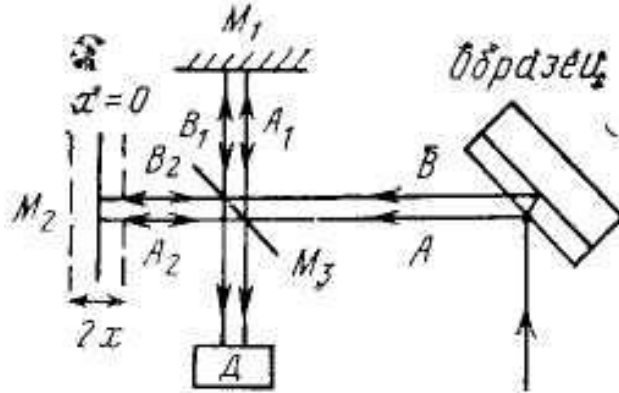


Рис. 7.5. Схема интерферометра Майкельсона

$$\Delta_M = 2(2\pi x / \lambda) = 4\pi x, \quad (7.3)$$

где x — разность хода лучей в двух плечах, равная смещению зеркала M_2 . Множителем «2» в учитывается, что луч проходит через плечо интерферометра дважды. При непрерывном сканировании зеркала M_2 вследствие возникающего при этом фазового сдвига между интерферирующими лучами A_1, B_2 и A_2, B_2 интенсивность излучения на детекторе будет изменяться с положением зеркала M_2 . Для каждого из монохроматических компонентов падающего на образец излучения результирующий световой поток на входе детектора складывается из четырех гармонических колебаний:

$$\begin{aligned} A_1 &= A_1^0 \cos(\omega t + \varphi_1), \\ A_2 &= A_2^0 \cos(\omega t - 4\pi x + \varphi_1), \\ B_1 &= B_1^0 \cos(\omega t - 4\pi v d n_1 + \varphi_2), \\ B_2 &= B_2^0 \cos(\omega t - 4\pi v d n_1 - 4\pi x + \varphi_2), \end{aligned}$$

где ω — циклическая частота модуляции падающего излучения; $A_1^0, A_2^0, B_1^0, B_2^0$ — амплитуды колебаний.

Усредненный во времени сигнал на детекторе будет пропорционален интенсивности света I_x , полученной в результате интерференции этих колебаний:

$$\begin{aligned}
I(x) &= \int_v [A_1^0(v)A_2^0(v) + B_1^0(v)B_2^0(v)] \cos 4\pi v x dv + \\
&+ \int_v A_1^0(v)B_2^0(v) \cos[4\pi v(dn_1 + x) + \varphi_1 - \varphi_2] dv + \\
&+ \int_v A_2^0(v)B_1^0(v) \cos[4\pi v(dn_1 - x) + \varphi_1 - \varphi_2] dv = \\
&= I_u(x) + I_{1\delta}(x) + I_{2\delta}(x).
\end{aligned}$$

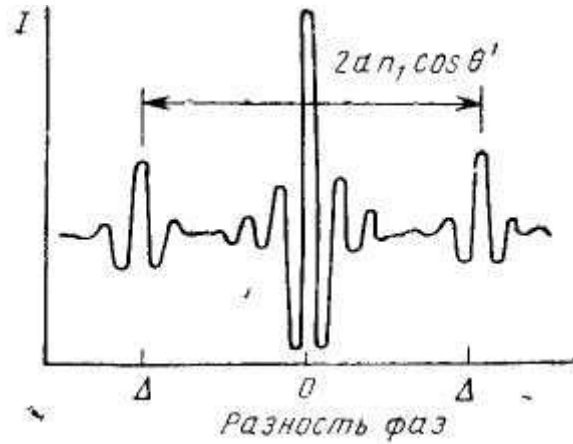


Рис. 7.6. Интерферограмма от эпитаксиальной структуры, регистрируемая интерферометром Майкельсона

Формула (7.4) описывает сигнал, форма которого показана на рис. 7.6. Интерферограмма состоит из центральной серии пиков ($I_{\text{ц}}$) и двух сопутствующих боковых серий ($I_{1\delta}$, $I_{2\delta}$). Из (4) видно, что максимум сигнала в центральной серии пиков будет наблюдаться в точке $x = 0$, когда фазовые сдвиги монохроматических компонентов падающего излучения равны нулю. Как следует из (7.4), (7.2) и (7.3), максимум сигнала в сопутствующих боковых сериях пиков появляется тогда, когда разность фаз Δ_M , вводимая движущимся зеркалом M_2 , равна и компенсирует разность фаз Δ , возникающую при отражении света от образца. При этом интерференция лучей A_2 и B_1 дает сопутствующий боковой главный максимум при $+\Delta_M$, а интерференция лучей A_1 и B_2 — боковой максимум при $-\Delta_M$.

Толщина эпитаксиального слоя определяется по положению боковых сопутствующих пиков относительно центрального максимума. Известно, что $\varphi_1 = \pi$, а фазовый сдвиг φ_2 зависит от уровня легирования подложки и длины волны света. Если в (4) пренебречь φ_2 , то положение максимума боковой серии, например $I_{2\delta}$, относительно центрального максимума при $x=0$ определится из условия $dn_1 - x_{2\text{max}} = 0$. Отсюда

$$d = x_{2\text{max}} / n_1. \quad (7.5)$$

На основе (7.5) строится следующий алгоритм операций проведения измерений. Фиксируются положения $-x_{1\text{max}}$ и $x_{2\text{max}}$ подвижного зеркала в моменты, когда на интерферограмме наблюдаются максимумы боковых се-

рий; определяется длина хода зеркала между этими фиксированными положениями и вычисляется толщина эпитаксиального слоя по формуле

$$d = (x_{2\max} - x_{1\max}) / 2n_1. \quad (7.6)$$

Если угол падения луча $\Theta \neq 0$, то (6) запишется в виде

$$d = (x_{2\max} - x_{1\max}) / 2(n_1^2 - \sin^2 \Theta)^{1/2}.$$

Такой способ определения толщины эпитаксиального слоя не учитывает влияния фазового сдвига φ_2 на результат измерения. Величина φ_2 входит в аргумент подынтегральной функции и поэтому влияет на положение бокового максимума. При этом смещение максимума будет зависеть от удельного сопротивления подложки и рабочего спектрального диапазона интерферометра. Для $\nu < 1000 \text{ см}^{-1}$ и $\nu > 1000 \text{ см}^{-1}$ зависимость φ_2 от волнового числа может быть аппроксимирована линейной функцией

$$\varphi_2 = -a\nu + b, \quad (7.7)$$

где коэффициенты a и b различны для двух спектральных областей.

С учетом (7) слагаемое $I_{2\delta}$ для боковой серии при $\Delta = \Delta_M$ в (4) запишется в виде

$$I_{2\delta} = \int A_2^0(\nu) B_1^0(\nu) \cos[2\pi\nu(2dn_1 - 2x + a/2\pi) - b + \pi] d\nu.$$

Аналогичное выражение может быть записано и для боковой серии $I_{1\delta}$ при $\Delta = -\Delta_M$. В аргумент подынтегральной функции b не входит и поэтому смещения бокового максимума не вызывает. Влияние параметра b проявляется только в нарушении симметрии боковой серии относительно максимума. Если не принимать во внимание асимметрию боковой серии, положение ее максимума определится из условия

$$2dn_1 - 2x_{2\max} + a/2\pi = 0. \quad (7.8)$$

Из (7.8) следует, что истинное значение толщины

$$d = x_{2\max} / n_1 - a/4\pi n_1 = d_{\text{изм}} - a/4\pi n_1.$$

Таким образом, спектральная зависимость фазового сдвига приводит к тому, что измеряемое значение толщины эпитаксиального слоя всегда больше истинного. Эта систематическая погрешность зависит от удельного сопротивления подложки и рабочего спектрального диапазона. В коротковолновой области a меньше, чем в длинноволновой, поэтому измеренная в коротковолновом диапазоне толщина эпитаксиального слоя ближе к истинной. Чтобы исключить систематическую погрешность, необходимо в результат измерения вносить поправку на фазовый сдвиг. Эта поправка может быть теоретически рассчитана для выбранного спектрального диапазона и для разных значений удельного сопротивления подложки на основе известной зависимости фазового сдвига φ_2 от длины волны света.

7.7. Диапазон измеряемых значений толщины эпитаксиального слоя

Максимальное значение измеряемой толщины эпитаксиального слоя определяется длиной хода подвижного зеркала. Перемещение зеркала долж-

но быть таким, чтобы вводимая им разность хода Δ_M в плечах интерферометра компенсировала разность фаз Δ , возникающую в результате отражения света от эпитаксиальной структуры. Только при выполнении условия $\Delta = \Delta_M$ в интерферограмме появляются боковые серии пиков. Современные интерферометры дают возможность измерять максимальную толщину эпитаксиального слоя, равную 100 мкм. Нижний предел измеряемой толщины ограничивается эффектом взаимного перекрытия центральной и боковых серий интерферограммы. С уменьшением толщины боковые пики сближаются и перекрываются с центральной серией экстремумов. В этом случае интерферограмма искажается настолько, что определение толщины становится невозможным.

Перекрытие центральных и боковых экстремумов происходит при толщинах, меньших 8 мкм. Чтобы снизить нижний предел измеряемых толщин, вычитают (с помощью ЭВМ) из интерферограмм центральную серию пиков. Как следует из (7.4), центральная серия пиков является результатом интерференции лучей, отраженных как от поверхности эпитаксиального слоя, так и от его границы с подложкой. Амплитуда и спектральное положение центральных экстремумов зависят от оптических постоянных эпитаксиального слоя и подложки. Поэтому функцию $I_c(x)$ центрального участка интерферограммы можно аппроксимировать линейной комбинацией спектров отражения высокоомного монокристаллического образца исследуемого материала и центральных серий пиков интерферограмм для эпитаксиальных структур с толстым (более 10 мкм, чтобы исключить эффект перекрытия) эпитаксиальным слоем и различным удельным сопротивлением подложки. Коэффициенты этой линейной комбинации подбираются так, чтобы после ее вычитания из интерферограммы измеряемого образца центральный главный максимум при $x=0$ был равен нулю. Остаточные максимумы в центральном участке интерферограммы после такого вычитания становятся очень малыми по сравнению с боковыми пиками. Операция вычитания проводится ЭВМ по специальной программе.

После вычитания центральной серии пиков положение боковых главных максимумов может быть определено для толщины эпитаксиального слоя 2 мкм и менее.

Указывается минимальное значение измеряемого значения толщины 0,6 мкм. Дальнейшее снижение нижнего предела измеряемых толщин ограничивается резким уменьшением интерференционного эффекта вследствие малого фазового сдвига Δ для очень тонких эпитаксиальных слоев.

7.8. Погрешность измерения

Случайная погрешность измерения толщины эпитаксиального слоя методом фурье-спектрометрии определяется теми же факторами, которые свойственны методу ИК интерференции. Однако интерферометр Майкельсона

обладает технической возможностью уменьшить случайную погрешность, возникающую главным образом при измерении полезных сигналов, соизмеримых с уровнем шума. Это имеет место, в частности, при слабом легировании подложки эпитаксиальной структуры, когда коэффициент отражения для границы раздела эпитаксиальный слой — подложка становится низким. За счет многократного сканирования подвижного зеркала может производиться накопление полезного сигнала, в результате чего отношение сигнала к шуму увеличивается в \sqrt{m} раз, где m — число сканов. В коммерческих зарубежных интерферометрах число сканов за один процесс измерения может достигать 64. Суммирование спектра и вычисление толщины эпитаксиального слоя производятся автоматически с помощью ЭВМ. Это достоинство интерферометра Майкельсона обеспечивает более высокую точность измерения толщины эпитаксиального слоя по сравнению с методом ИК интерференции. Случайная погрешность измерения толщины в интервале 0,75...70 мкм для структур $pp+$ -типа $\delta = \pm(0,005d + 0,05)$ мкм с доверительной вероятностью 0,99, где d — измеряемая толщина, мкм.

7.9. Измерение отклонения от плоскостности и контроль рельефа поверхности полупроводниковых пластин и структур

7.9.1. Отклонение от плоскостности и методы его измерения

Отклонение от плоскостности Δ является одним из важнейших геометрических параметров, значение которого определяет качество воспроизведения топологического рисунка фотошаблона при проведении операции фотолитографии. По определению отклонение от плоскостности есть наибольшее расстояние от точек реальной поверхности до прилегающей плоскости в пределах нормируемого участка (рис. 7.7, а). Частными видами отклонения от плоскости являются выпуклость и вогнутость поверхности. Эти виды дефектов пластин возникают из-за механических напряжений, завалов края пластин при полировке, из-за брака при наклейке пластин и других причин. В микроэлектронике практический интерес представляет контроль формы поверхности в случаях, когда пластина находится в прижатом и свободном состояниях. Величина Δ , измеренная на пластине в свободном состоянии, включает в себя составляющие, характеризующие как механическую деформацию пластины, так и качество обработки контролируемой

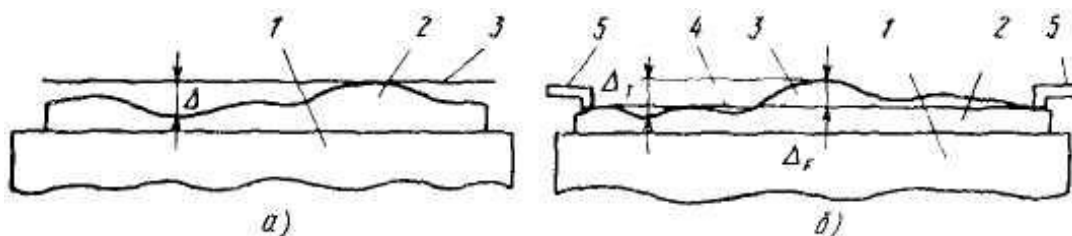


Рис. 7. К определению величин Δ (а), Δ_r и Δ_f (б):

1 — стол с вакуумным прижимом; 2 — пластина; 3 — прилегающая плоскость; 4 — базовая (фокальная) плоскость; 5 — упоры

поверхности, и поэтому может достигать больших значений. Для четкого воспроизведения топологического рисунка на поверхности пластины параметр Δ должен быть по возможности минимальным, не превышающим глубину резкости оптической системы проекционной аппаратуры. Поэтому при проведении операций экспонирования для устранения механических деформаций пластина прижимается нерабочей стороной к специальному столу с помощью вакуумного прижима. В этом случае параметр Δ определяет качество обработки поверхности пластины, которое может характеризоваться очень малыми значениями Δ .



Рис. 7.8. Интерференционные линии равной высоты зазора

Для контроля отклонения от плоскостности широко используются две группы методов, отличающихся по своему физическому принципу – интерференционные методы и методы, использующие щуповые датчики пневматические, емкостные, акустические).

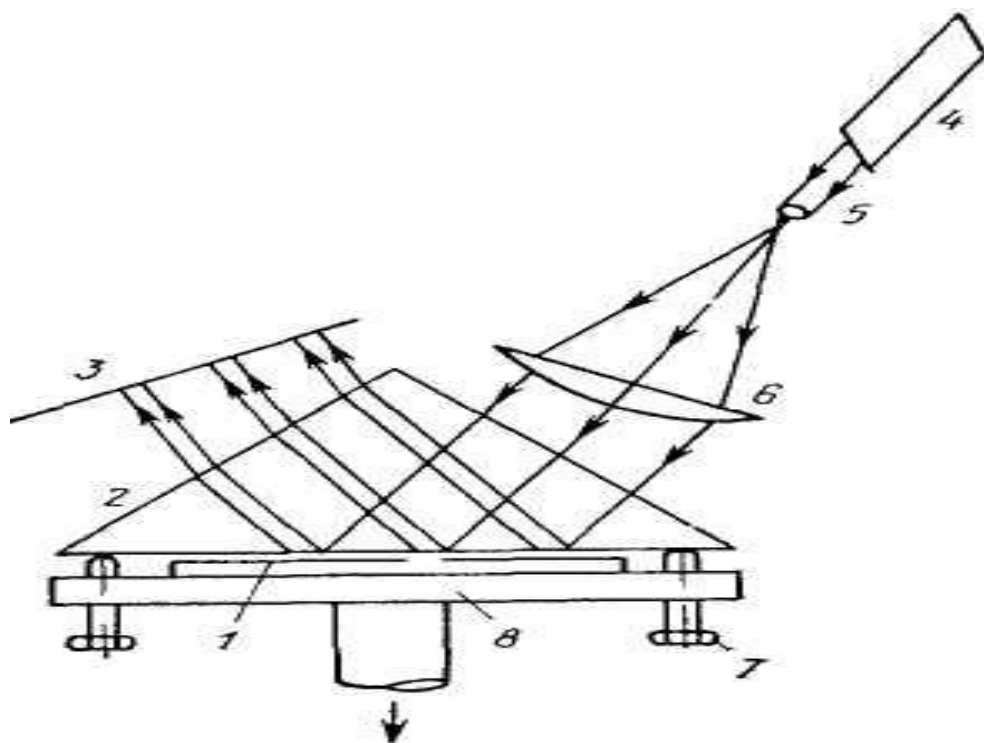


Рис. 7.9. Схема призмного интерферометра с вакуумным присосом:
 1 — образец; 2 — эталонная призма; 3 — экран (матовое стекло); 4 — лазер ЛГ-56; 5, 6 —
 коллиматоры; 7 — котировочный винт; 8 — столик с вакуумным присосом

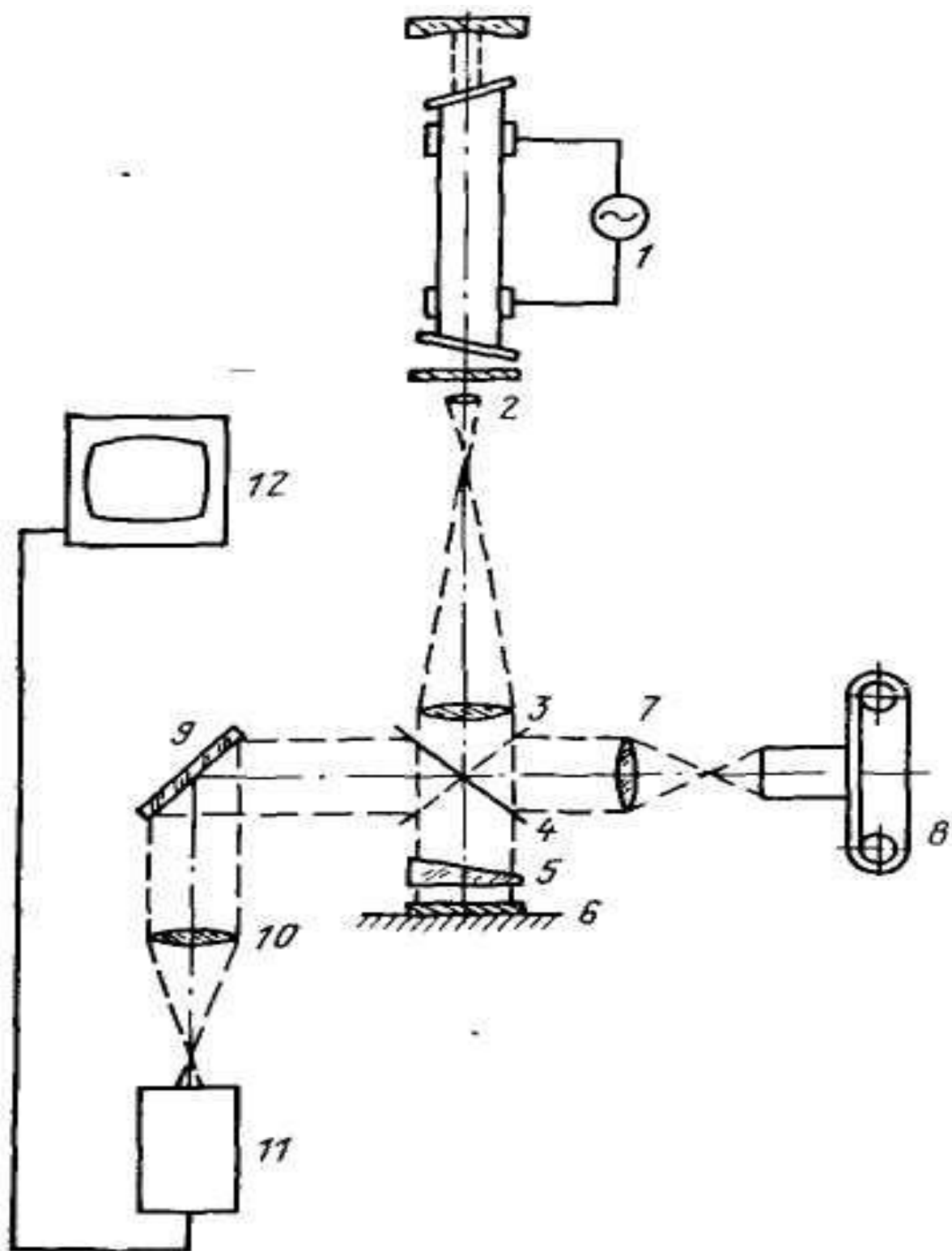


Рис. 7.10. Схема лазерного телевизионного интерферометра УКП-2:

1 — лазер ЛГ-56; 2, 3 — коллиматор; 4 — светоделительное зеркало; 5 — эталонный клин; 6 — образец; 7, 8 — фоторегистрация; 9 — отклоняющее зеркало; 10 — объектив; 11 — передающая телевизионная камера; 12 — видеоконтрольное устройство

В некоторых зарубежных технических изданиях используют другое определение отклонения от плоскостности. При проведении измерений с помощью щуповых датчиков путем регулировки рабочего стола с прижатой к нему контролируемой пластиной предварительно выставляется некоторая ба-

зовая плоскость, часто называемая фокальной (рис. 7.7, б). При сканировании датчика вдоль поверхности пластины регистрируются отклонения рельефа поверхности со знаками «+» и «—» относительно этой фокальной плоскости. За отклонение от плоскостности принимают максимальное из измеренных отклонений Δ_F с соответствующим знаком, обозначаемое *FPD* (Focal Plane Deviation). В некоторых случаях отклонение от плоскостности характеризуют величиной Δ_T , равной максимальному размаху колебаний на регистрируемом датчиком профиле реальной поверхности и обозначаемой *TIR* (Total Indicator Reading). Параметры Δ и Δ_T по своему определению близки друг к другу.

Принцип метода панорамной интерференции основан на интерференции монохроматического света в воздушном зазоре, образованном контролируемой поверхностью пластины и эталонной гранью оптического элемента сравнения (стеклянного клина рис. 7.10 или призмы рис. 7.9). Получаемая интерференционная картина представляет семейство чередующихся линий равной высоты зазора (рис. 7.8). Регулировкой стола, на котором установлена пластина, добиваются наименьшего числа полос на экране, что эквивалентно прилегающей плоскости параллельно эталонной грани. На интерференционной топограмме идентифицируются выступы и впадины и выбирается из них пара экстремальных точек, разделенных наибольшим числом интерференционных полос. Это число полос определяет значение неплоскостности Δ . При использовании шуповых датчиков снимаемый с них полезный сигнал пропорционален расстоянию между торцевой поверхностью датчика и поверхностью контролируемой пластины. При сканировании датчика вдоль поверхности пластины определяются Δ_F и Δ_T .

7.9.2. Аппаратура для измерений отклонений от плоскостности

Одной из первых отечественных установок являлась установка контроля полированных пластин УКП-2, которая представляла собой лазерный телевизионный интерферометр (рис. 7.10). Для лазера с $\lambda = 632,8$ нм цена деления интерференционного периода (белая и черная полоса) равна 0,3164 мкм. Установка УКП-2 позволяет измерять изгиб и неплоскостность пластин диаметром до 60 мм.

При бóльших отклонениях от плоскостности на экране возникает большое число полос и колец, подсчет которых является трудоемкой операцией, а иногда вообще невозможен из-за их сливания. Для увеличения «цены деления» используются так называемые призмённые интерферометры. Схема широкопольного призмённого интерферометра для измерения неплоскостности пластин с вакуумным присосом приведена на рис. 7.9. Интерферометр позволяет контролировать пластины диаметром до 125 мм.

Другая конструкция призмённого интерферометра используется для контроля вогнутости и выпуклости поверхностей, например полупроводниковых пластин, находящихся в свободном состоянии. Схема интерферометра приведена на рис. 7.11. Прямоугольная равнобедренная призма выполняет

функции формирователя наклонного освещения детали, светоделителя, совместителя интерферирующих световых лучей и держателя детали (пластины). Получаемая интерференционная картина дает информацию о форме поверхности. Глубина рельефа, соответствующего расстоянию между двумя соседними полосами.

$$\Delta h = \frac{\lambda}{2} \left[1 - n^2 \sin^2 \left(\frac{\pi}{4} - \arcsin \sin \frac{\Theta}{n} \right) \right]^{-1/2}, \quad (7.9)$$

где λ — длина волны света (632,8 нм); n — показатель преломления материала, из которого сделана призма (для стекла $n = 1,5$); Θ — угол падения света.

Как видно из формулы (7.9), чувствительность интерферометра зависит от угла падения света на призму и может меняться в широких пределах; поэтому для $\lambda=632,8$ нм интерферометрический период может достигать нескольких десятков микрометров. В каждом эксперименте рядом с контролируемой пластиной располагается эталонный плоский образец *б* (см. рис. 7.11), по числу полос которого можно определять чувствительность, не вычисляя цену деления по формуле (7.9).

Из зарубежных интерференционных приборов для контроля отклонения от плоскостности можно отметить установку типа Tropel, модель 9000, и систему Autosort фирмы Tropel, прибор Intop фирмы Protor. Указанные приборы имеют перестраиваемую цену деления интерференционного периода 1...7 мкм. Столы имеют систему вакуумного прижима пластины диаметром до 125 мм. Система Autosort осуществляет автоматическую разбраковку пластин по параметру Δ с производительностью 240 пластин в час.

В последнее время появились зарубежные и отечественные приборы, реализующие но-

вый принцип
измерения
формы по-
верхности

вый принцип
формы по-
(рис.7. 12)

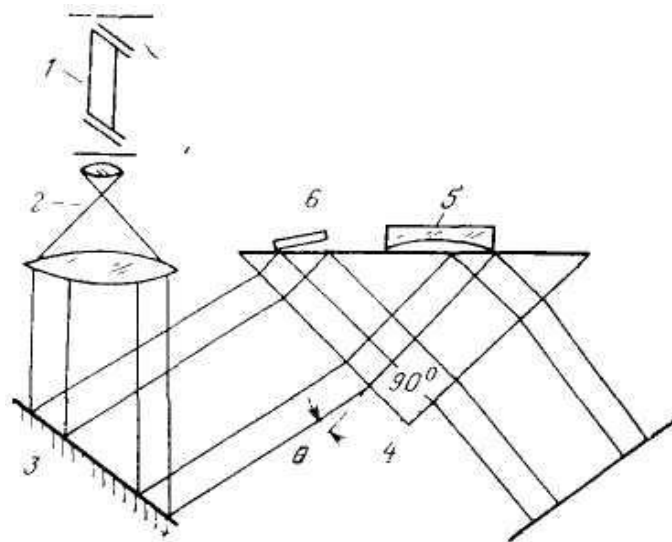


Рис. 7.11. Схема призменного интерферометра для контроля выпуклости и вогнутости пластин:

1 — лазер; 2 — коллиматор; 3 — поворотное зеркало; 4 — эталонная призма; 5 — образец; 6 — плоский образец для определения цены деления интерференционных полос

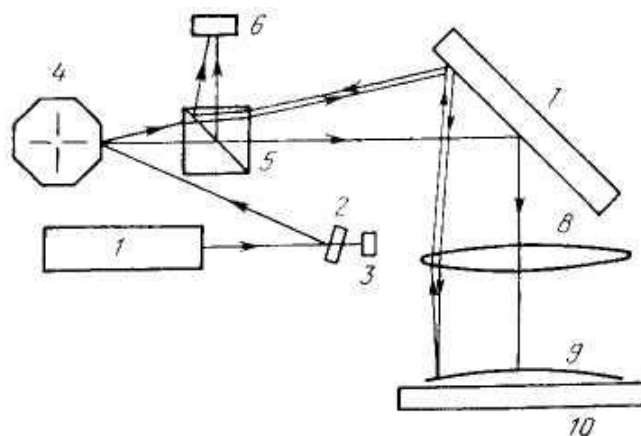


Рис. 7.12. Схема аппаратуры для контроля отклонений от плоскостности методом сканирования лазерного луча:

1 — лазер; 2, 3 — отклоняющие зеркала; 4 — вращающаяся призма; 5 — светоделительное зеркало; 6 — панорамный фотоприемник; 7 — отклоняющее зеркало; 8 — линза; 9 — образец; 10 — столик с вакуумным присосом

При изменении кривизны поверхности с координатой изменяется и положение освещаемой точки на поверхности фотоприемника. Конструкция фотоприемника и электронная схема прибора позволяют преобразовать величину фотоответа в электрический сигнал, пропорциональный расстоянию от освещаемой точки до центра приемной площадки. Дальнейшее преобразование сигнала позволяет получить на экране осциллографа масштабное изображение рельефа поверхности в заданном направлении.

На принципе сканирования лазерного луча работают приборы типа LSF-500 фирмы Canon и измерительная система модели 1660 фирмы Siltec. Эти установки обеспечивают измерение высоты рельефа в диапазоне 0,1...200 мкм с погрешностью $\pm 0,1$ мкм пластин диаметром до 150 мм.

Интерферометрические методы используются для контроля отклонения от плоскостности в качестве основных методов. Однако в ряде случаев их производительность является недостаточной, например, при необходимости массовой разбраковки большого числа пластин на промежуточных операциях (резка, шлифовка). Для этой цели разработана аппаратура с применением индуктивных датчиков. В установке «Экспресс-2» использован высокоточный индуктивный датчик перемещения с аналого-цифровым преобразователем в сбалансированной трехточечной схеме измерения при использовании «плавающей» базовой плоскости. В манипуляторе установки образец располагается на трех точках и прижимается сверху специальным рычагом с грузом, уравнивающим давление индуктивного датчика. Схема установки приведена на рис. 7.13. Питание индуктивного преобразователя 1 осуществляется от генератора 2 с частотой 20 кГц. В измерительном блоке 3 находятся усилитель и демодулятор. Схема построена таким образом, что на выходе измерительного блока получается аналоговый сигнал, пропорциональный

перемещению измерительного наконечника. Аналоговый сигнал индицируется на цифровом вольтметре 4 и одновременно поступает в блок компараторов 5, где с помощью датчиков уровней сортировки 6—8 устройство сигнализации 9 устанавливается в соответствии с необходимыми группами сортировки с дискретностью отсчета 0,1 мкм. Суммарная погрешность установки при сортировке пластин по изгибу в диапазоне ± 100 мкм не превышает $\pm 3\%$.

7.9.3. Погрешность измерения отклонения от плоскостности

Реальные значения отклонения от плоскостности, которые обеспечиваются современным уровнем технологии изготовления пластин, достигают 3...10 мкм. Достичь низких значений погрешности при контроле таких малых отклонений от плоскостности можно лишь при условии реализации высоких требований к техническим характеристикам измерительной аппаратуры и к самой процедуре выполнения измерений. Прежде всего, это касается требований к параметру Δ , эталонной грани призмы (клина) и поверхности стола. Необходимо, чтобы значение Δ

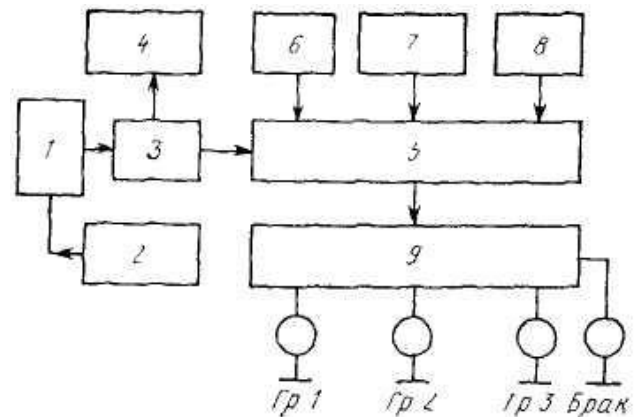


Рис. 7.13. Схема установки для контроля изгиба пластин «Экспресс-2»:

1 — индуктивный датчик; 2 — генератор питания датчика; 3 — усилитель и демодулятор; 4 — цифровой вольтметр; 5 — блок компараторов; 6, 7, 8 — датчики уровней сортировки неплоскостности, 9 — устройство сигнализации

для этих двух поверхностей не превышало 0,5...1 мкм. Поверхность стола и контактирующая с ним поверхность пластины перед проведением измерений должны быть тщательно обеспылены. В противном случае мелкие крупинки пыли в результате прижатия пластины будут вызывать ее искривление. Это приведет к получению ложной информации о величине Δ . Этот же эффект могут вызвать механические нарушения поверхности стола (риски, царапины), сопровождающиеся образованием выступов. По этой причине рекомендуется столы изготавливать из непластичных, твердых и хрупких материалов (гранит, стекло). Важное значение имеет также степень вакуума в прижимном устройстве, которая должна обеспечивать полное спрямление и прижатие пластины к поверхности стола. Зависимость измеряемого значения Δ от степени вакуума исчезает при разрежении менее $5 \cdot 10^4$ Па.

Следует отметить, что погрешность измерения Δ рабочей стороны пластины зависит не только от указанных причин, но и в значительной мере может определяться самим объектом измерения. Речь идет об отклонении от плоскостности нерабочей стороны пластины, которой она прижимается к столу. Отклонение от плоскостности этой поверхности будет также приво-

дуть к искривлению пластины при ее вакуумном прижатии и к получению, таким образом, искаженного значения истинного значения Δ рабочей стороны пластины. Таким образом, контролируемая на опыте величина Δ является в сущности интегральным признаком качества, характеризующим обработку поверхности обеих сторон пластины. Это обстоятельство необходимо учитывать при разработке технологических маршрутов, особенно если применяется проекционная фотолитография.

7.9.4. Аппаратура для контроля рельефа полупроводниковых пластин и структур

Широкое применение для определения рельефа полупроводниковых пластин и структур находят микроинтерферометры МИИ-4, МИИ-9, Интерфако $A-E$ и др. Они используются для контроля класса чистоты обработки поверхности полупроводниковых пластин, глубины рисок и ступеней травления (мезаструктур), глубины и ширины разделительных канавок кремниевых структур с диэлектрической изоляцией, рельефа травления диэлектрических слоев (по характеру изгиба полос на клине травления), показателя преломления диэлектрических пленок (по измерению числа полос на ступеньке травления диэлектрика до и после нанесения металлизации), толщины и рельефа слоев поликремния и для других применений.

Для непрозрачной ступеньки глубина рельефа определяется соотношением $\Delta h = K_1 \lambda / 2$, а для ступеньки, образованной прозрачным диэлектриком, $\Delta h = K_2 \lambda / 2(n-1)$, где K_1 и K_2 — соответственно число полос (может быть дробным), характеризующих изгиб полос с зеленым светофильтром ($\lambda = 540$ нм) или в белом свете. Минимальная высота ступеньки рельефа (разрешающая способность) в интерферометрах типа МИИ-4 составляет 25...30 нм.

Более широкие возможности заложены в интерференционном микроскопе Интерфако $A-E$, представляющем собой измерительный прибор высокого класса для визуального наблюдения и фотоэлектрического измерения малых разностей хода с помощью интерферометрических методов. В отличие от МИИ-4 в Интерфако $A-E$ лучи расщепляются за объективом. При первом варианте измерений (метод «ширинг») производится боковое расщепление изображения измеряемого объекта, например ступеньки рельефа. При втором варианте измерений (метод «интерфако») волна света от объекта интерферирует с опорной плоской волной (бесструктурное изображение, не содержащее деталей объекта). Этот метод применяется при исследовании рельефа, содержащего детали малых размеров (ямки травления). При этом рельеф преобразуется в цветное изображение отличного качества, сравнимого с изображениями, получаемыми на первоклассных фазово-контрастных микроскопах.

По сравнению с МИИ-4 разрешающая способность Интерфако $A-E$ выше по крайней мере на порядок: с погрешностью не выше 20% можно из-

мерять высоту ступеньки 3 нм. Дополнительным преимуществом Интерфако А—Е по сравнению с микроскопами МИИ-4 является то, что первый построен по прямой схеме, а второй по так называемой обращенной схеме, при которой образец кладется на столик в перевернутом виде (как и в металлографических микроскопах МИМ-7, МИМ-8).

В настоящее время разработаны и выпускаются промышленностью специализированные микроскопы, созданные на базе МИИ-4, но по прямой схеме с расширенным спектральным диапазоном, позволяющим исследовать рельеф объектов, непрозрачных в видимом свете, но прозрачных в ИК области спектра, например рельеф КСДИ (кремниевых структур с диэлектрической изоляцией). Одним из таких микроскопов является телевизионный микроскоп Монослой-2. Сущность метода измерений, заложенного в основу этого микроскопа, заключается в следующем. Интерференционная головка настраивается сначала на поверхность измеряемой структуры (наблюдают интерференционные полосы от поверхности, совмещая центр группы полос с нулевой отсчетной линией). Затем настраиваются на рельеф границы раздела кремний—диэлектрик, закрытый от прямого наблюдения слоем монокристаллического кремния, и опять совмещают центр группы интерференционных полос с нулевой линией отсчета. Толщину слоя монокристаллического кремния определяют по формуле $d = h/n_{эф}$, где h — перемещение интерференционной головки между двумя отсчетами ее положения (при настройке на границу раздела и на поверхность), а $n_{эф}$ — эффективный коэффициент преломления кремния для выбранного диапазона ИК спектра. Контроль интерференционной картины, по Линнику, производится в ИК области спектра с помощью преобразователя, состоящего из ИК видикона, передающей телевизионной камеры и видео контрольного устройства. Она позволяет измерять толщину монокристаллического кремния в «карманах» КСДИ в диапазоне 7...30 мкм с погрешностью 0,7 мкм, а также и другие параметры рельефа КСДИ (глубину разделительных канавок и высоту ступенек мезоструктур в диапазоне 10...90 мкм с погрешностью ± 5 мкм). Производительность установки 200 измерений в 1 ч, благодаря чему обеспечивается контроль в условиях серийного производства. Полуавтоматический режим контроля с коррекцией нуля и цифровым отсчетом толщины или высоты рельефа с помощью индуктивных датчиков снижает субъективные ошибки оператора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Излагаются физические принципы различных методов анализа электронного строения атомов, молекул, твердых тел. Изучение этих методов и особенностей их практической реализации будет способствовать их внедрению в разрабатываемое специалистами технологическое и научное оборудование.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989, 120 с.
2. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. М.: Мир, 1984, 215 с.

Учебное издание

Акулинин Станислав Алексеевич
Минаков Сергей Алексеевич

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ И НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

В авторской редакции

Подписано к изданию 20.12.2006.
Уч.-изд. л. 10,6. “С”

ГОУВПО «Воронежский государственный технический университет»
394026 Воронеж, Московский просп., 14