

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный
технический университет»

С.А. Акулинин И.С. Проскурина Т.С. Наролина

ДИАГНОСТИКА НАНОМАТЕРИАЛОВ
И НАНОСТРУКТУР

Утверждено учебно-методическим советом
университета в качестве учебного пособия

Воронеж 2017

УДК 620.3:621.3.049.77(075.8)

ББК 30.16я7

А 441

Акулинин С.А. Диагностика наноматериалов и наноструктур [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые и граф. данные (2,3 Мб) / С.А. Акулинин, И.С. Проскурина, Т.С. Наролина. – Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2017. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: ПК 500 и выше; 256 Мб ОЗУ; Windows XP; SVGA с разрешением 1024x 768; Adobe Acrobat; CD-ROM дисковод; мышь. – Загл. с экрана.

Учебное пособие предназначено для оказания методической помощи студентам при изучении учебной дисциплины «Диагностика наноматериалов и наноструктур». Рассматриваются физические основы и оборудование современных аналитических методов исследования микро и наноструктур.

Издание соответствует требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению 28.03.02 «Наноинженерия», профилю «Инженерные нанотехнологии в приборостроении».

Ил. 13. Библиогр.: 17 назв.

Научный редактор д-р физ.-мат. наук, проф. С.И. Рембеза

Рецензенты: кафедра физики полупроводников и микроэлектроники Воронежского государственного университета (зав. кафедрой д-р физ.-мат. наук, проф. Е.Н. Бормонтов); д-р физ.-мат. наук, проф. Л.Н. Коротков

© Акулинин С.А., Проскурина И.С., Наролина Т.С., 2017

© ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2017

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование методов аналитической диагностики поверхности является актуальной задачей таких направлений как физика поверхностных явлений и электроника. Развитие данных методов приводит к решению фундаментальных и прикладных задач в микро- и нанoeлектронике, связанных с характеристикой объектов по топологическим, морфологическим и электрофизическим параметрам.

Наиболее информативными методами решения этих задач являются растровая электронная микроскопия (РЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ), электронная Оже-спектроскопия, сканирующая туннельная микроскопия, вторично-ионная масс-спектроскопия, спектроскопия и микроскопия на основе остросфокусированных ионных пучков. В основе данных методов лежит принцип зондового сканирования поверхности объектов и регистрации частиц, излучений, силовых и электростатических взаимодействий между зондом и исследуемой поверхностью. Отличие данных методов заключается в природе физических явлений и эффектов, возникающих при взаимодействии зонда с твердым телом.

Применительно к решению задач, связанных с измерением электрического потенциала и электрофизических параметров микроэлектронных структур с высокой степенью интеграции, требующих высокой латеральной локальности, возможно использование метода РЭМ, а в последнее время и метода АСМ в различных режимах работы.

Существующие на сегодняшний день стандартные методики РЭМ и АСМ не позволяют напрямую количественно оценить многие параметры наблюдаемых объектов без проведения дополнительной, весьма сложной, подготовки исследуемых объектов, создания тестовых структур и получения на них калибровочных зависимостей, интерпретации полученных результатов.

1. ДИАГНОСТИКА СОСТАВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР

1.1. Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия в последние несколько лет стала наиболее мощным средством для исследования структуры, физических и химических особенностей материалов твердотельной наноэлектроники. В значительной мере этому способствовало развитие электронной микроскопии: уменьшение размера катода, улучшение характеристик монохроматичности, создание сканирующего ПЭМ, коррекция aberrаций различными способами, дополнение просвечивающего микроскопа анализаторами, превращающими ПЭМ в инструмент для определения физических и химических свойств материала. Аппаратура для энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и спектроскопии электронных потерь входит в состав всех современных просвечивающих электронных микроскопов.

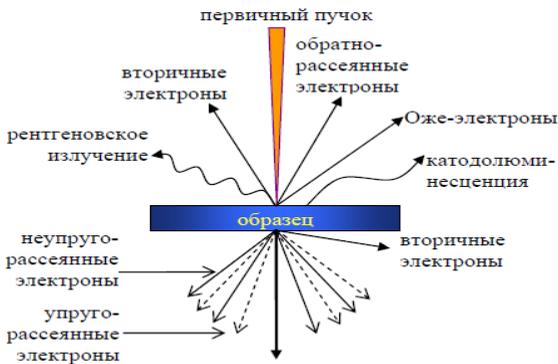


Рис. 1.1. Взаимодействие первичного электронного пучка и получаемая аналитическая информация

На рис.1.1. схематично представлен механизм взаимодействия электронного пучка с материалом образца, а также

вторичное излучение и вторичные электроны, способные нести информацию о структуре и элементном составе материала пробы.

На рис.1.2. представлена схема детектирования аналитической информации различными анализаторами.

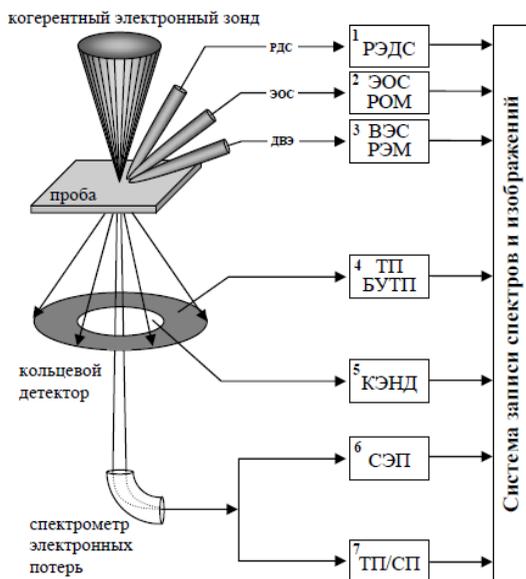


Рис. 1.2. Схема просвечивающей электронной микроскопии и основные анализаторы, применяемые в методе: 1 – Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (РЭДС); 2 – Электронная Оже-спектроскопия/микроскопия (ЭОС/РОМ); 3 – Растровая электронная микроскопия (РЭМ), вторично-электронная спектроскопия (ВЭС); 4 – Угловые ПЭМ-изображения в темном поле (УТП) большеугольные изображения в ТП (БУТП); 5 – Когерентная электронная нанодифракция (КЭНД); 6 – Спектроскопия электронных потерь (СЭП); 7 – ПЭМ-изображения в темном и светлом поле (ТП/СП)

Такие аналитические приставки, как рентгеновский энергодисперсионный спектрометр, электронный Оже-

спектрометр, детектор вторичных электронов, существующие в стандартных растровых электронных микроскопах нашли широкое применение и в сканирующем ПЭМ. За счет субнанометрового размера электронного зонда разрешение таких спектрометров составляет единицы нанометров.

1.2. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Рентгеновский энергодисперсионный спектрометр (РЭДС) детектирует рентгеновское излучение, эмитированное из материала пробы вследствие воздействия электронного зонда. РЭДС позволяет получать карту распределения элементов по поверхности и производить количественный элементный анализ с пространственным разрешением 1-5 нм. В работе [12] исследовались различия в профилях распределения германия в квантовых ямах (КЯ) в зависимости от условий и методик роста. На рис. 1.3. представлена карта распределения германия в структуре с GeSi с КЯ в поперечном сечении.

В работе [13] методом ПЭМ исследовались структурные и химические свойства GeSi nanoостровков, выращенных на кремниевой подложке. На рис.1.4 показано ПЭМ изображение на поперечном шлифе и распределение Ge и Si по глубине nano островка полученное с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра. Разрешение по глубине для профиля распределения Ge составило 5 нм.

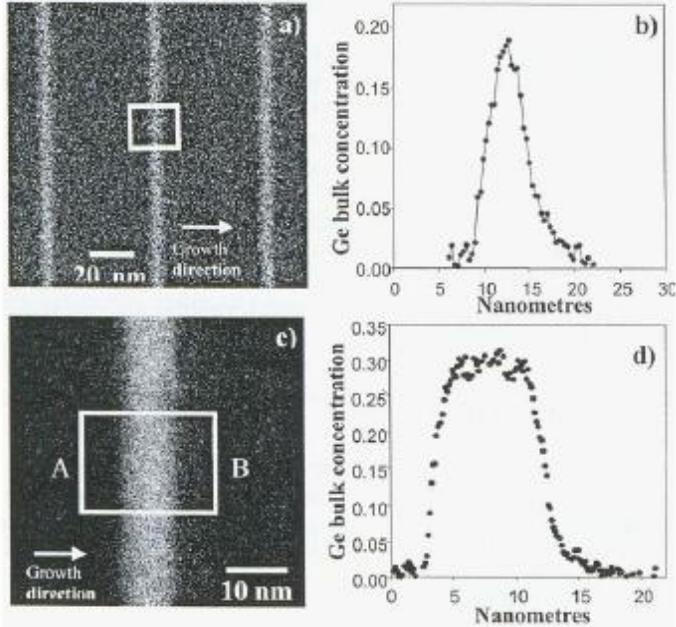


Рис. 1.3. Карта распределения (а) и профиль распределения Ge (b) для структуры, выращенной методом газовой эпитаксии. Карта распределения (с) и профиль распределения Ge (d) для структуры, выращенной методом молекулярно-лучевой эпитаксии

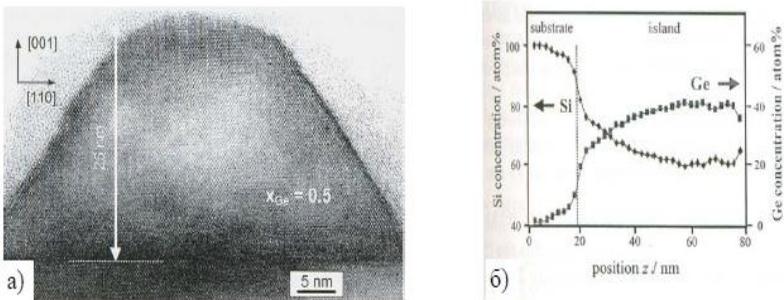


Рис. 1.4. ПЭМ изображение нанострочка GeSi (а) и распределение Ge и Si по глубине кластера (б)

В [14] методом просвечивающей электронной микроскопии исследовался состав зарощенных кремнием квантовых точек GeSi. На рис. 1.5 приведена карта распределения германия и кремния в квантовой точке на поперечном срезе структуры.

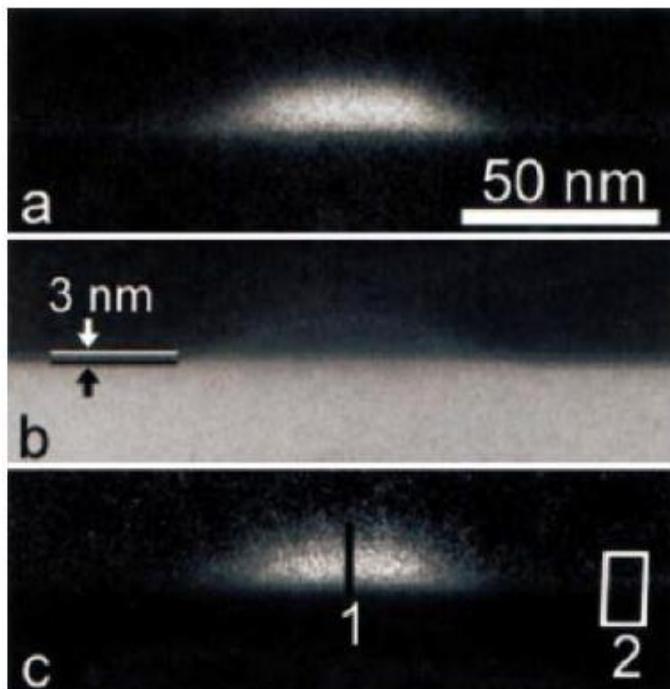


Рис. 1.5. Карта распределения германия (a) и кремния (b). Результат деления двух изображений Ge/Si (c)

Таким образом, просвечивающая электронная микроскопия с дополнительным рентгеновским дисперсионным спектрометром позволяет производить элементный анализ полупроводниковых нанобъектов с пространственным разрешением 1-5 нм.

1.3. Спектроскопия электронных потерь

Спектроскопия электронных потерь широко применяется для изучения спектров возбуждения атомов, молекул и твердых растворов. В этом методе измеряется распределение энергии неупруго-рассеянных электронов после подачи на тонкий шлиф первичного пучка относительно энергии первичного электронного зонда. Такое распределение энергии называется спектром характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) и отражает процессы возбуждения материала мишени. Помимо фонных и плазмонных возбуждений, имеющих энергии 10 - 100 мэВ и 1 - 50 эВ соответственно, из этого спектра можно получить информацию об элементном составе и химических связях в материале исследуемой мишени, рассматривая высоко энергетичные потери (несколько сотен электрон-вольт), связанные с взаимодействием первичного пучка с электронами внутренних уровней. Кроме того, можно извлечь дополнительную аналитическую информацию, измерив угловое распределение энергии неупруго-рассеянных электронов, их поляризацию и др.

Применяя в методе сканирующей ПЭМ спектрометр для измерения электронных потерь в работе [15] была показана возможность проведения локального элементного анализа с разрешением 1-2 нм. На рис. 1.6 показана решетка и профили концентрации, полученные методом СЭП.

С помощью метода СЭП можно получать карты распределения элементов по поверхности поперечного шлифа или в плоскости роста, используя спектрометр как фильтр энергий электронных потерь. Такой метод также называется просвечивающей электронной микроскопией с фильтром энергий (ЭФПЭМ) В работе [16] исследовался состав В-С-N нанотрубок, выращенных методом газофазной эпитаксии и пиролитическим осаждением.

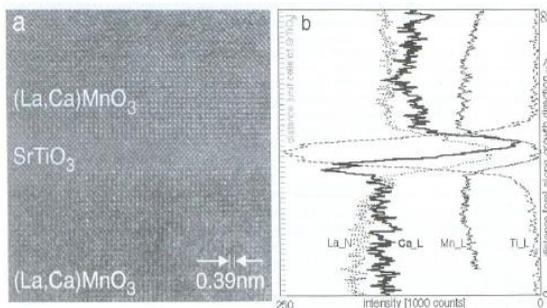


Рис.1.6. ПЭМ изображение (а) квантовой ямы SrTiO_3 в $(\text{La}, \text{Ca})\text{MnO}_3$ и величина характеристических потерь в направлении роста структуры (b)

На рис. 1.7 представлены карты распределения бора, азота и углерода в нанотрубке.

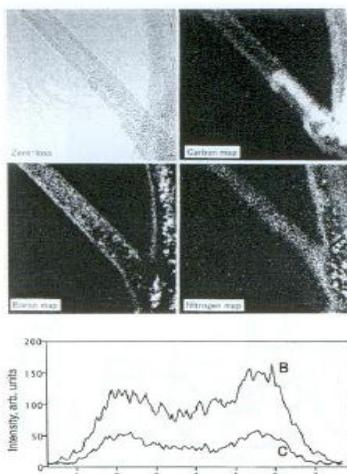


Рис. 1.7. ПЭМ-изображение (при потерях энергии электронов, равных нулю) и карты распределения бора, углерода и азота для нанотрубки, выращенной методом газовой фазной эпитаксии (а). Поперечные профили концентрации бора и углерода в нанотрубке (б)

В этой же работе изучался элементный состав различных керамик (Рис.1.8). При этом было получено пространственное разрешение, равное 0,5 нм.

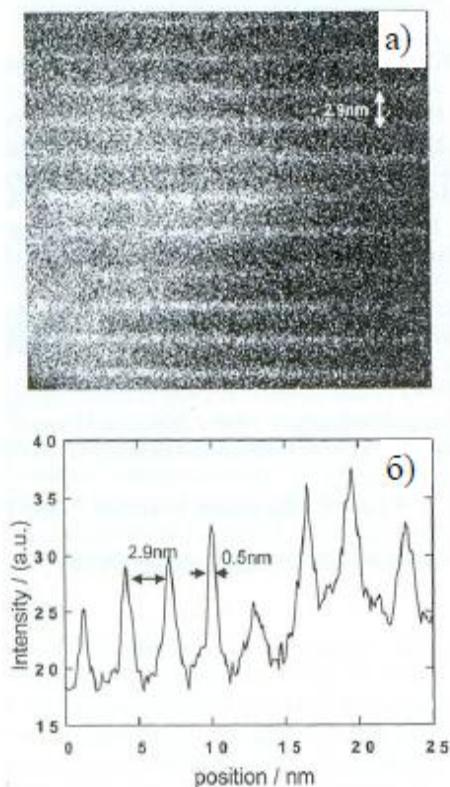


Рис. 1.8. Карта распределения кислорода (а) для керамического монокристалла $33R-Al11O3N9$ и профиль концентрации кислорода (б)

В работе [17] спектроскопия электронных потерь была применена для исследования состава $GeSi$ нанокластеров. На рис. 1.9 показано ПЭМ-изображение КТ $GeSi$ в темном поле и профиль распределения концентрации германия от основания нанокластера к его вершине.

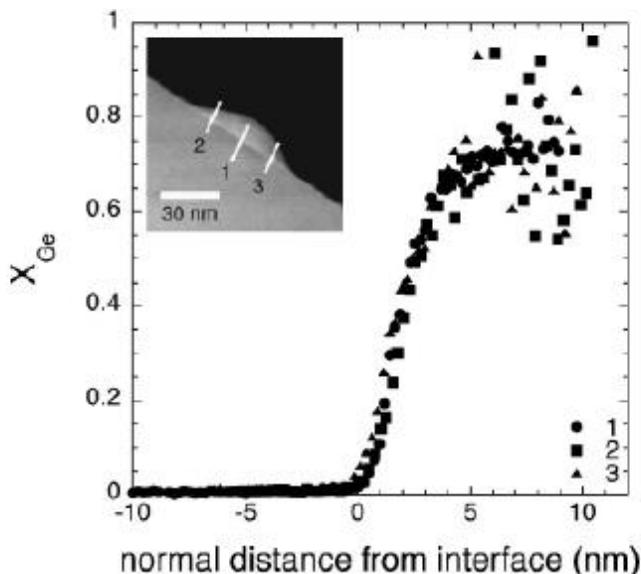


Рис. 1.9. ПЭМ изображение квантовой точки GeSi и профиль распределения концентрации германия, полученный методом СЭП

Таким образом, спектроскопия электронных потерь в методе просвечивающей электронной микроскопии является эффективным методом элементного анализа и изучения химических связей в нанометровом (0.5 – 2нм) масштабе размеров.

1.4. Томография в просвечивающем электронном микроскопе

Кроме ставших уже традиционными для просвечивающей электронной микроскопии методов исследования локального состава, существуют довольно сложные в применении, но показательные методы ПЭМ, позволяющие проводить диагностику состава нанобъектов. Одним из таких методов является ПЭМ-томография. Реконструирование нескольких про-

екций сканирующей ПЭМ с использованием специального программного обеспечения позволяет получать 3-х мерные образы нанообъектов [18]. Такая методика подходит для 3-х мерного отображения зарощенных нанообъектов, подобное отображение не может быть получено с использованием стандартного ПЭМ.

1.5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с нанозондом (нано ЭСХА)

В методе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) анализируется кинетическая энергия электронов эмитированных внутренними оболочками атомов под воздействием характеристического рентгеновского излучения (обычно $\text{CuK}\alpha$, $\text{AlK}\alpha$ или $\text{MgK}\alpha$). Электроны эмитируются с глубины 3-8 монослоев и их энергия варьируется в пределах 0 – 2000 эВ. Чувствительность РФЭС сравнима с чувствительностью электронной Оже-спектроскопии и составляет порядка 0,01% для большинства элементов. Метод РФЭС позволяет более четко детектировать химические сдвиги, нежели ЭОС, что позволяет изучать химические связи на поверхности структур.

До недавнего времени метод РФЭС применялся для исследования объектов на поверхности, размер которых был более десятков микрометров. В связи с применением новых оптических систем, новой геометрии источников, размер объектов на поверхности, разрешаемых этим методом был уменьшен до нескольких десятков нанометров. Новая методика получила название нано-ЭСХА. Это позволило проводить исследования состава объектов субмикронного и в отдельных случаях нанометрового масштаба [19]. Схема метода нано-ЭСХА приведена на рис. 1.10.

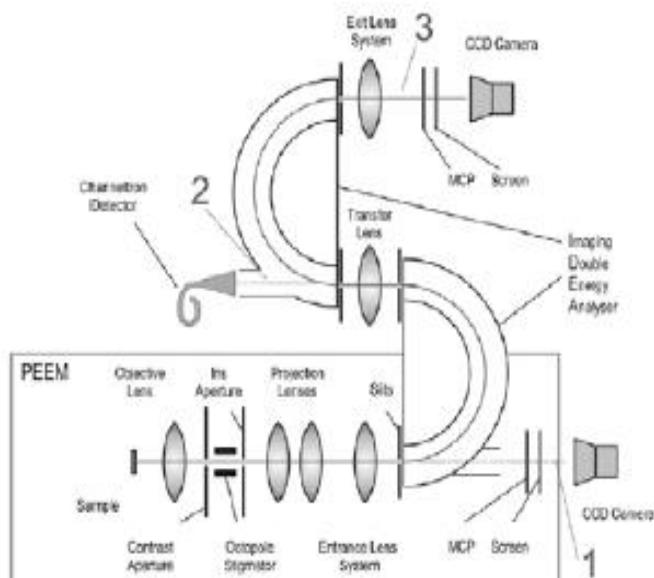


Рис. 1.10. Схема метода нано-ЭСХА

Три части спектрометра отвечают за: 1) РФЭС, 2) селективная спектроскопия поверхности и 3) фильтрованное по энергии изображение метода ЭСХА.

Для определения латерального разрешения метода нано-ЭСХА была выращена структура с ямами различной ширины. Линии, имеющие размер 300 нм хорошо разрешимы (см. рис. 1.11), линии имеющие размер 80 нм видимы, но периодическая структура пространственно не разрешена. В работе было оценено пространственное разрешение, составившее около 120 нм.

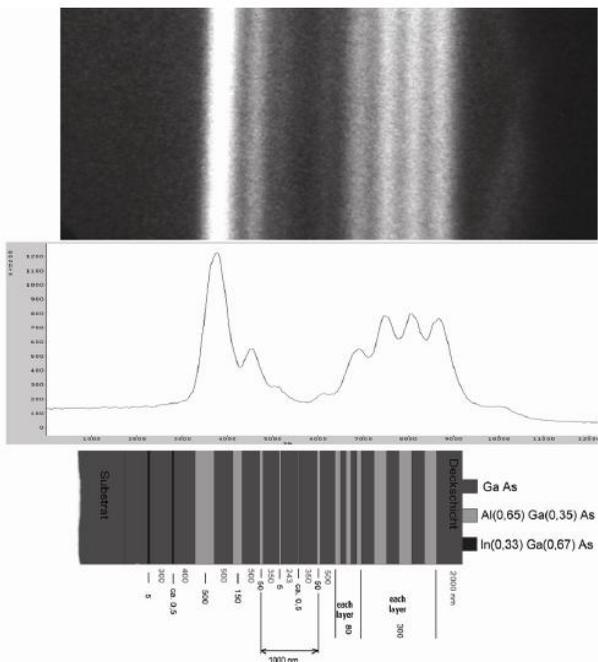


Рис. 1.11. Изображение скола гетроструктуры AlGaAs/GaAs с прослойками AlGaAs различной толщины в фотоэлектронах (а), линия Al_{2p} полученная при энергии фотонов 150 эВ. Соответствующий профиль концентрации алюминия и схема образца

1.6. Статическая вторичная ионная масс-спектрометрия

Метод статической вторичной масс-спектрометрии (ВИМС) основан на анализе по массе положительных или отрицательных ионов, эмитированных из образца в результате процесса вторичной ионной эмиссии под воздействием первичным пучком ионов. Кроме отдельных ионов, ВИМС позволяет исследовать комплексы. ВИМС значительно чувствительнее методов ЭОС и РФЭС, но масс-спектры гораздо более сложны для интерпретации и количественного анализа вслед-

ствие влияния матрицы образца. В связи с развитием методик фокусированного ионного пучка, все современные ВИМС позволяют получать карты распределения элементов и комплексов по поверхности с разрешением лучше 80 нм. На рис. 1.12 показана карта распределения комплекса $AlLi^+$ (темные области) по поверхности $Al3Li$ сплава [(Williamsetal 1989)]. Разрешение статической ВИМС составляет около 150 нм.

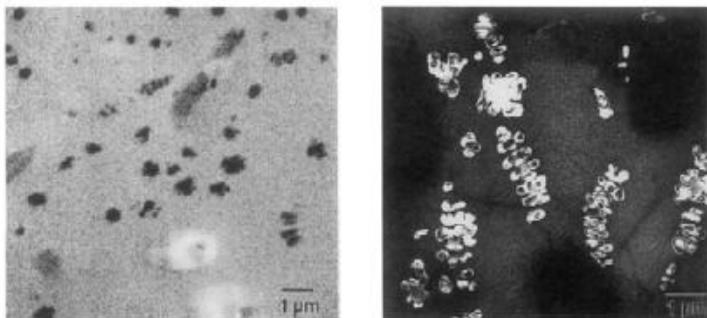


Рис. 1.12. Карта распределения фазы $AlLi$ по поверхности $Al3Li$ сплава (а) и ПЭМ изображение поверхности структуры (б)

Современные нано-ВИМС позволяют проводить химический анализ с латеральным разрешением порядка 20 – 40 нм.

1.7. Ближнепольная сканирующая оптическая микроскопия

Оптическая микроскопия ближнего поля (БСОМ) – один из методов сканирующей зондовой микроскопии, сходный по своим принципам и применению с атомно-силовой микроскопией, но обладающий аналитическими возможностями оптической микроскопии. Ближнепольный микроскоп может оснащаться дополнительными аналитическими мето-

диками такими, как спектроскопия комбинационного рассеяния света (Рамановская спектроскопия), спектроскопия фотолюминесценции, оптического отражения и пропускания т.п. Такой комплексно-оборудованный микроскоп превращается в мощный аналитический прибор, позволяющий проводить исследования состава с нанометровым разрешением.

Методом инфракрасной спектроскопии ближнего поля исследовались золотые нанокластеры осажденные на кремниевую подложку методом газовой фазной эпитаксии. На рис. 1.13 показана топография структуры с золотыми кластерами частично закрытыми полоской полистирола и изображение кластеров на длине волны 633 нм. Разрешение составляет около 50 нм.

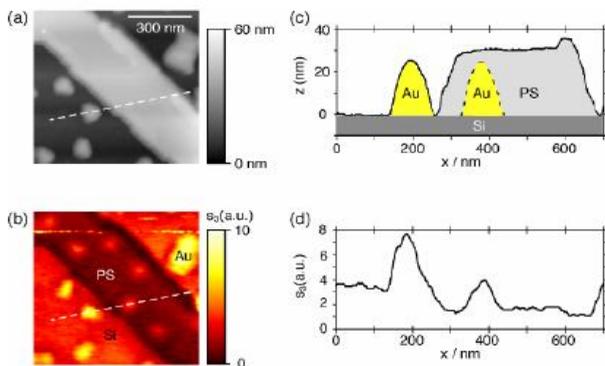


Рис. 1.13. Топография структуры, полученная методом БСОМ (а), пространственное распределение коэффициента оптического отражения (б), профили изображений (с), (д)

Методом сканирующей ближнепольной рамановской спектроскопии исследовался состав стекольных керамик. На рис. 1.14 приведено изображение, полученное методом сканирующей рамановской спектроскопии. Разрешение метода для этих структур составило около 50 нм.

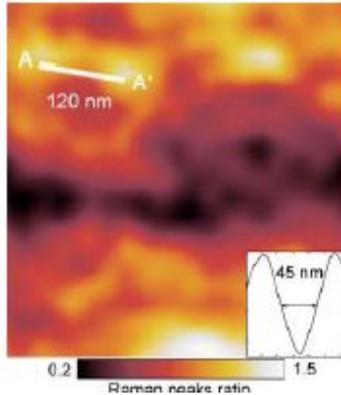


Рис. 1.14. Пространственное распределение отношения амплитуд пиков TiO_2 и PO_4 в спектре комбинационного рассеяния света на поверхности образца Ca-Ti-P керамики

Таким образом, различные виды ближнепольной сканирующей оптической микроскопии позволяют, хотя и не напрямую, получать карты распределения элементов и химических соединений по поверхности исследуемых образцов и определять локальную концентрацию компонентов с пространственным разрешением 30 - 50 нм.

Обобщенная информация по методам, охарактеризованным выше, представлена на рис. 1.15.

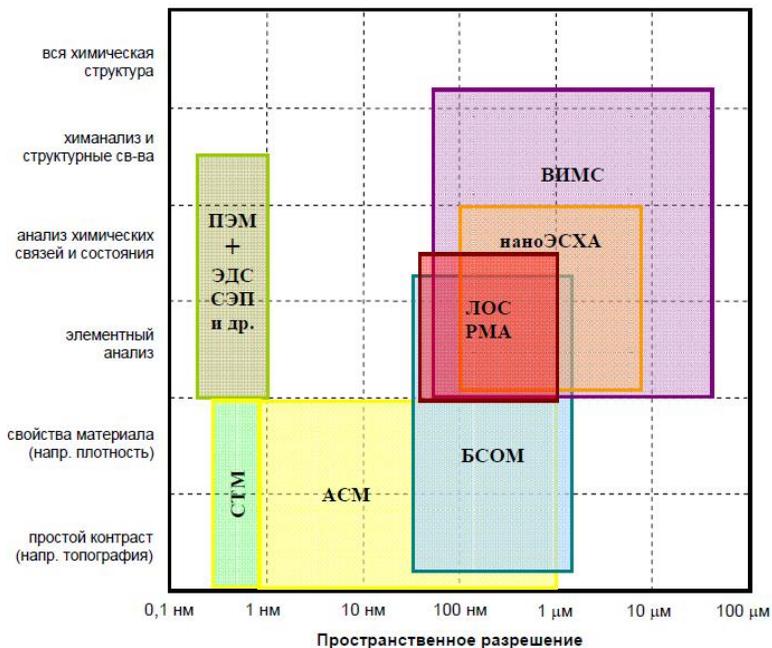


Рис. 1.15. Краткая характеристика некоторых методов анализа и диагностики поверхности и тонких пленок

2. МЕТОД ЭЛЕКТРОННОЙ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

2.1. 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. В табл.1 приведены некоторые основные методы спектроскопии, используемые для анализа поверхностных слоев твердых тел, классифицирован-

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

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 электрону, 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.2.1) 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.

Таблица 1

Основные методы спектроскопии, используемые
для диагностики состава поверхностных слоев

Носители информации	Средства возбуждения		
	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)

Образовавшаяся за счет неупругого столкновения вакансии 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 или передан третьему электрону, который может быть испущен атомом.

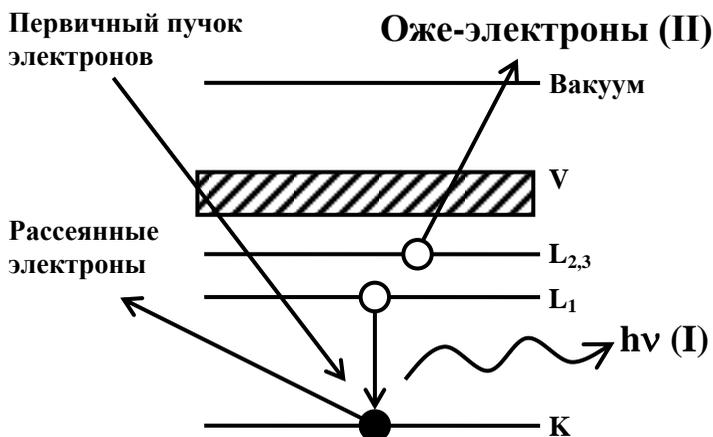


Рис. 2.1. Схема процесса возбуждения электронов, приводящего к образованию характеристического рентгеновского излучения (I) или Оже-электронов (II)

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

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.

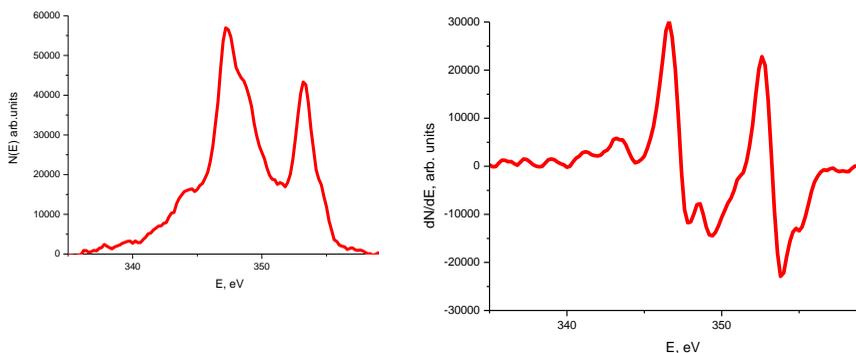
Точно также, как и при возбуждении электронным пучком, Оже-электроны могут испускаться и в том случае, когда вакансия на внутренней электронной оболочке атома создается под действием ускоренных ионов или за счет поглощения рентгеновского кванта с испусканием фотоэлектрона. Со-

ответствующий 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.2.2 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. 2.2. Типичный спектр вторичных, рассеянных и Оже-электронов



a – интегральный $N(E)$; *б* – дифференцированный dN/dE .

Рис. 2.3. Оже-спектр Ag

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. 2.1), и она заполняется электроном из L-оболочки,

имеющим энергию E_{L_1} , а разность энергии $E_{L_1} - E_K$ передается электрону с уровня L_2 . Энергия Оже-электрона будет

$$E_m = E_K - E_{L_1} - E_{L_2} - \varphi_A, \quad (2.1)$$

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:

$$E_m = h\nu - E_k - \varphi_A. \quad (2.2)$$

Поскольку для Оже-процесса нужны, по крайней мере, два энергетических уровня и три электрона, в отдельных атомах H и He 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. 2.4.

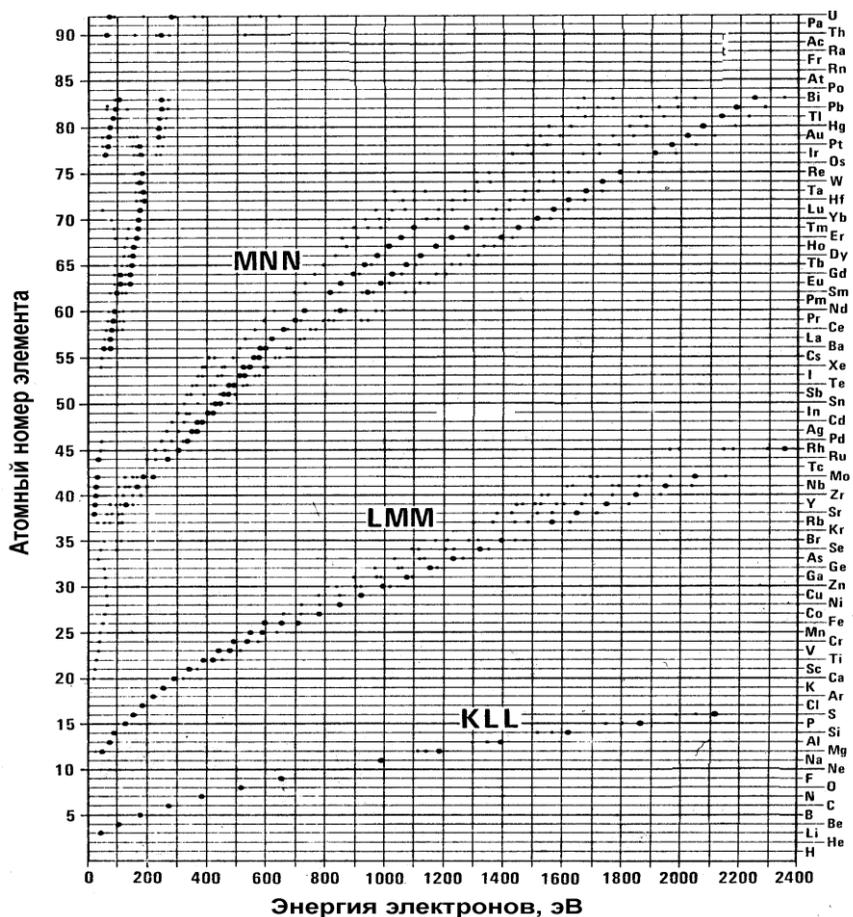


Рис. 2.4. Наиболее четко выраженные Оже-переходы, наблюдаемые в ЭОС

Точки, имеющие более интенсивную черную окраску, представляют собой наиболее вероятные Оже-переходы. 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.2.5). 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 – K, L, M, N и т.д.

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.2.6 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.

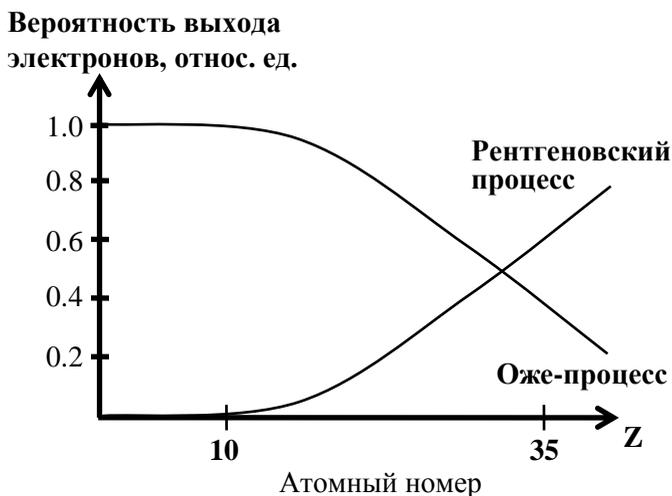


Рис. 2.5. Относительные вероятности релаксации после образования дырки на *K*-оболочке путем эмиссии Оже-электрона и путем испускания рентгеновских фотонов с характеристической энергией

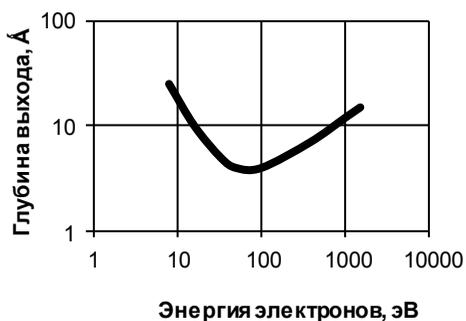


Рис. 2.6. Зависимость глубины выхода Оже-электронов от их энергии

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

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 гибридизированные электронные уровни могут сдвинуться на несколько электронвольт по сравнению с их энергией в изолированных атомах (так называемые химсдвиги). На рис.2.7. в качестве примера приведены дифференциальные Оже-спектры атомов Si в образцах на основе диоксида кремния и элементарного кремния в области перехода LVV кремния.

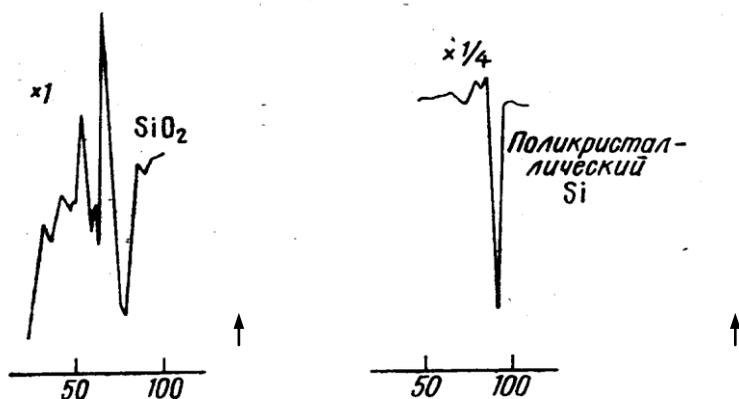


Рис. 2.7. Спектры Оже-электронов кремния, соответствующие переходу LVV для SiO₂ (76 эВ) и Si (92 эВ)

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 различные 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.

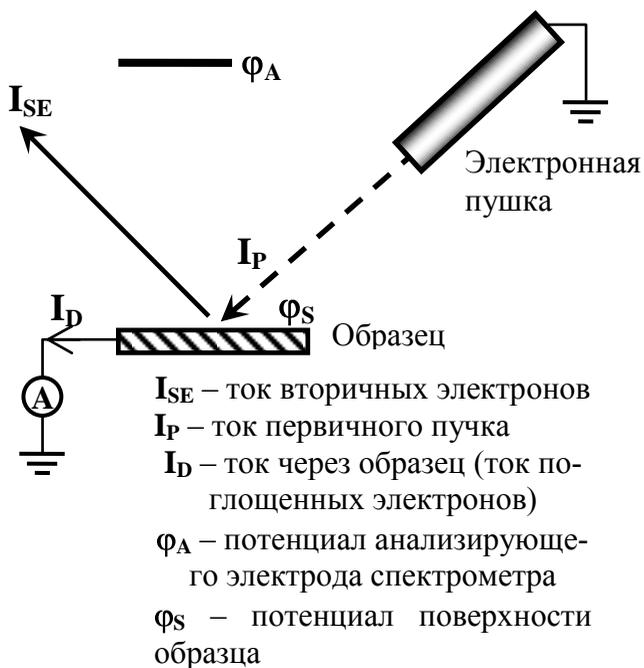


Рис. 2.8. Схематическое изображение распределения токов и потенциалов в системе электронная пушка – образец – анализатор

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. 2.8). 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:

$$I_P = I_{SE} + I_D. \quad (2.3)$$

Ток через образец постоянен и зависит только от проводимости образца, тогда из (2.3) 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 (2.3) приводит к тому, что разность потенциалов $\varphi_A - \varphi_S$ 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 первичных, 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 2.2 с основными характеристиками пространственных методов электронной спектроскопии для диагностики поверхности и приповерхностных слоев.

Таблица 2.2

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, ΔE/E·100%	~0.2%	~0.2%	~0.5%

Продолжение табл. 2.2

Относительный предел обнаружения, %ат (ат/см ²)	~0.1 (~10 ¹³)	~0.1 (~10 ¹³)	~0.1 (~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.

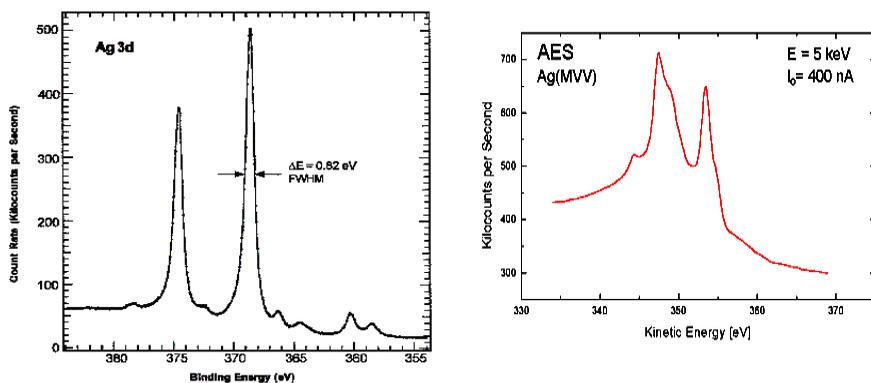


Рис. 2.9. Спектр РФЭС (а) и ЭОС (б) серебра

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 ли-

ний - количественный. Также в ряде случаев он позволяет получить информацию о химических связях. Метод ЭОС, проигрывая в спектральном разрешении методам РФЭС и УФЭС, 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).

2.2. 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. 2.10). Этот анализатор состоит из двух концентрических 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.

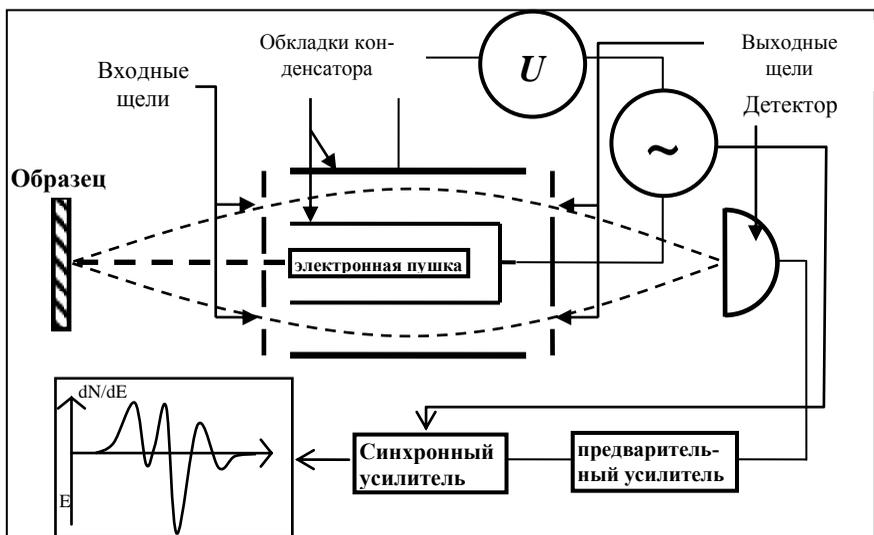


Рис. 2.10. Схема энергетического анализатора типа цилиндра Венальда

В современных электронных спектрометрах чаще применяется полусферический анализатор энергий (ПСА), схема которого представлена на рис. 2.10. Этот анализатор состоит из коллиматора, где электронный пучок становится параллельным и фокусируется, и полусферического конденсатора.

Уравнение анализатора выглядит следующим образом:

$$eV_0 = E \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right), \quad (2.4)$$

где V_0 – напряжение между полусферическими электродами;

E – энергия пропускания электронов,

R_1 и R_2 – радиусы внутренней и внешней сферы энергетического анализатора.

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. 2.11). 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.

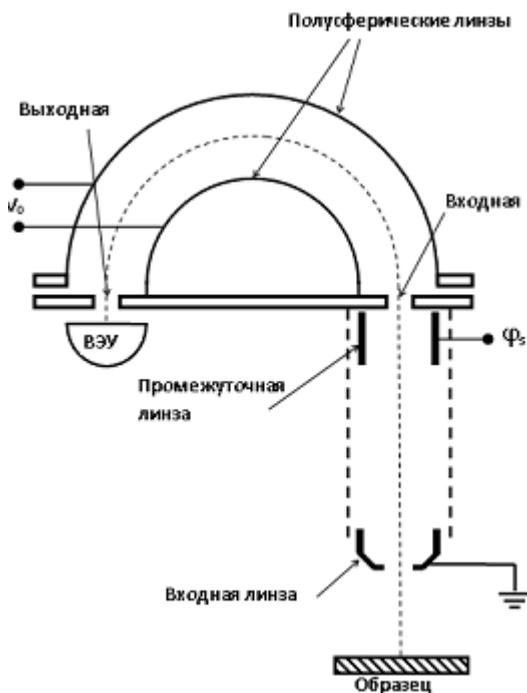


Рис. 2.11. Схематическое изображение полусферического энергоанализатора

Этот режим удобен для детектирования электронов с энергиями свыше 150 эВ.

В качестве детекторов на выходе анализатора используются вторичные электронные умножители (ВЭУ). Одна из конструкций ВЭУ представляет собой свернутую в спираль стеклянную трубку (рис. 2.12), 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.

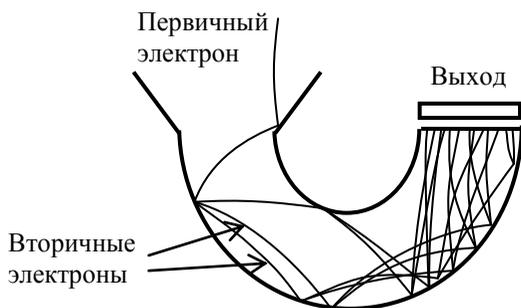


Рис. 2.12. Схема вторичного электронного умножителя (ВЭУ)

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.

2.3. 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. 2.12), диаметр которого (обычно 5-20 мм) намного больше диаметра электронного зонда (~0,5 мм). Профиль concentra-

ции 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.

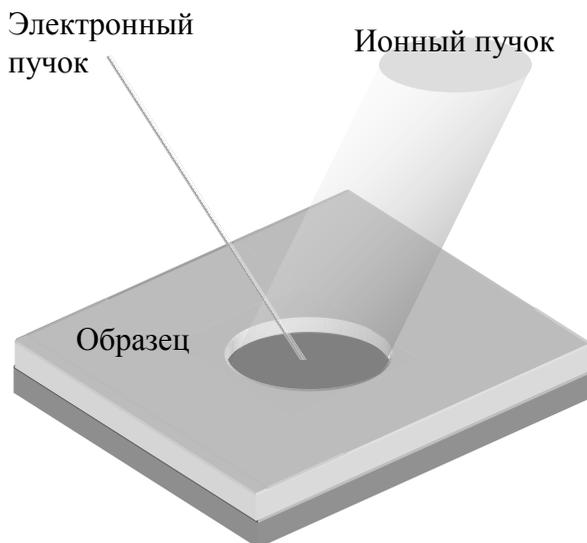


Рис. 2.13. Послойный элементный анализ методом ЭОС с ионным травлением

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. Потери в разрешении из-за неоднородности ионного пучка можно пренебрегать 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 об-

разца, 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.

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.

2.4. 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.2.14), фильтрация шума, дифференцирование спектра $N(E)$ (см. рис. 2.15) сгла-

живание, усреднение, аппроксимация формы линии функцией Гаусса:

$$G(x) = \frac{I}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.5)$$

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.

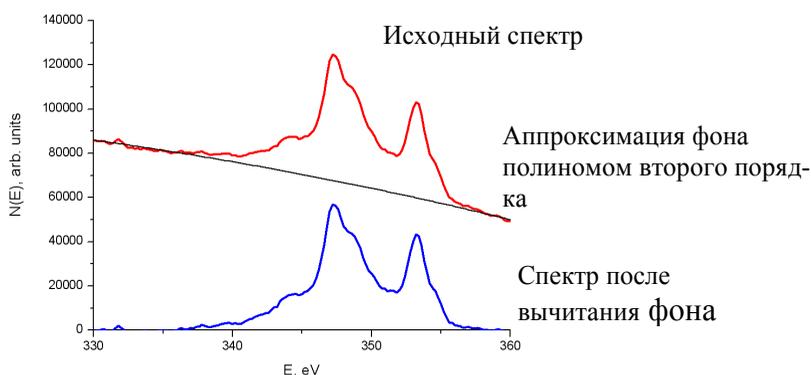


Рис. 2.14. Пример первичной обработки Оже-спектра образца серебра при помощи программы Origin 6.1: вычитание фона.

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).

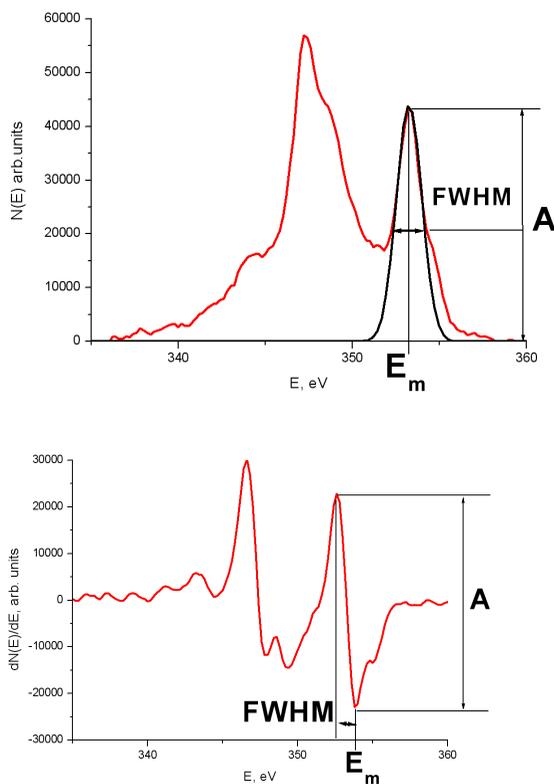


Рис. 2.15. Параметры спектральных линий

В дифференциальных спектрах dN/dE (рис. 2.15б) 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 на-

личие того или иного элемента на поверхности и его приближительную 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:

$$I_{\alpha}(WXY) = \int_{\Omega} \int_{E_w}^{E_p} \int_0^Z I_p(E, Z) \sigma_{\alpha}(E, E_w) N_{\alpha}(Z) \gamma_{\alpha}(WXY) \exp(-\frac{Z}{\lambda}) d\Omega dE dZ, \quad (2.6)$$

где Ω – возбуждаемый объём;
 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 возбуждаю-

щий поток, $I_B(E, Z)$ – возбуждающий поток, вызванный рассеянными первичными электронами. Тогда можно написать

$$I_\alpha(WXY) = I_p T N_\alpha \gamma_\alpha(WXY) \sigma_\alpha(E, E_W) \lambda (1 + R_B), \quad (2.7)$$

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

Чтобы проводить количественный анализ на основе формулы (2.7), 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 (2.7):

$$\frac{N_\alpha^P}{N_\alpha^S} = \frac{I_\alpha^P}{I_\alpha^S} \frac{\lambda^S}{\lambda^P} \left(\frac{1 + R_B^S}{1 + R_B^P} \right) \quad (2.8)$$

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 (2.8), 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 изменится 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:

$$N_x = \frac{I_x}{S_x \sum_{\alpha=1}^N \frac{I_\alpha}{S_\alpha}}, \quad (2.9)$$

где S_α , S_x – коэффициенты относительной чувствительности к элементу α и x .

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:

$$N_x = \frac{I_x}{D_x} \frac{D_{et}}{I_{et}}, \quad (2.10)$$

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.

2.5. 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. 2.16а, 2.16б, поз.11), изготовленной из немагнитной нержавеющей стали, специально предназначенной для прецизионной электронной спектроскопии. В рабочем объеме ионно-геттерным (рис. 2.16б, поз.24) и титановым сублимационным (рис. 2.16б, поз.23) насосами поддерживается давление ~ 10^{-10} Торр. Турбо-молекулярный насос (рис. 2.16а, 2.16б, поз.26) служит для откачки системы после развакуумирования и при работе ионной пушки (рис. 2.16, поз. 9), а также для откачки шлюзовой камеры (рис. 2.16, поз.21), через которую загружаются образцы (рис. 2.16в, поз. 19). Предварительный вакуум в магистрали создается роторно-пластинчатым форвакуумным насосом (рис. 2.16б, 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. 2.16, 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. 2.16, 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. 2.16б, 2.16в, поз.17).

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

Для регистрации спектра Оже-электронов служит полусферический анализатор энергий электронов ЕА-125 (рис. 2.15, поз.1) с радиусом полусферического конденсатора 125 мм. При помощи коллиматора (рис. 2.15, поз.6), состоящего из 4-х электростатических линз, электронный пучок фокусируется на входную щель анализатора (рис. 2.16в, поз.3). Кроме того, с помощью фокусирующих линз коллиматора у анализатора можно менять угол сбора анализируемых электронов. Анализатор содержит набор входных (рис. 2.16в, поз.3) и выходных (рис. 2.16в, поз.4) щелей различного размера, позволяющих менять разрешение и чувствительность прибора. Детектирование осуществляется пятиканальным (5 ВЭУ) блоком регистрации (рис. 2.16б, поз.5). Диапазон регистрируемых энергий электронов составляет 0 – 2000 эВ.

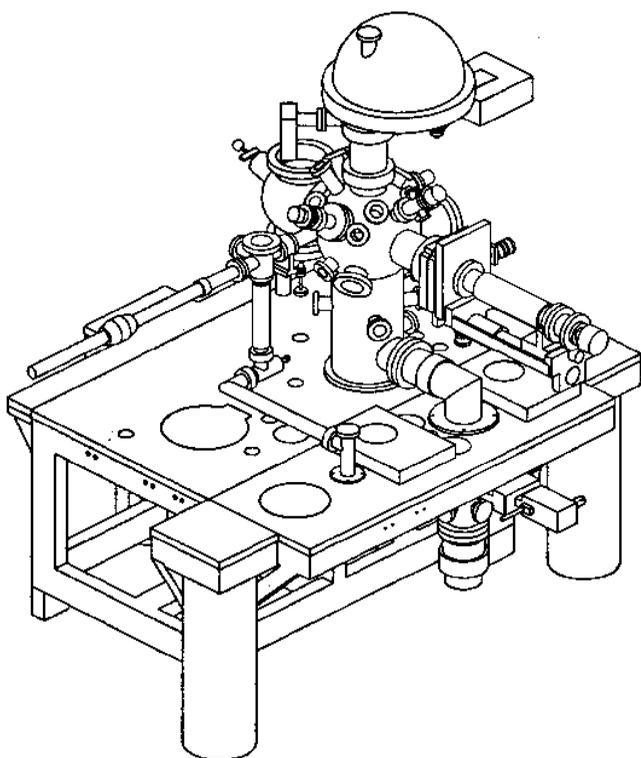


Рис. 2.16. а) Общий вид сверхвысоковакуумной системы Omicron Multirprobe S™

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. 2.15б, поз.30) между блоком обработки импульсов ВЭУ (рис. 2.16а, 2.16б, поз.2) и блоком приема и обработки информации (рис. 2.16б, поз.29), связанным с компьютером управления (рис. 2.16б, поз.28), стандартным интерфейсом RS-232.

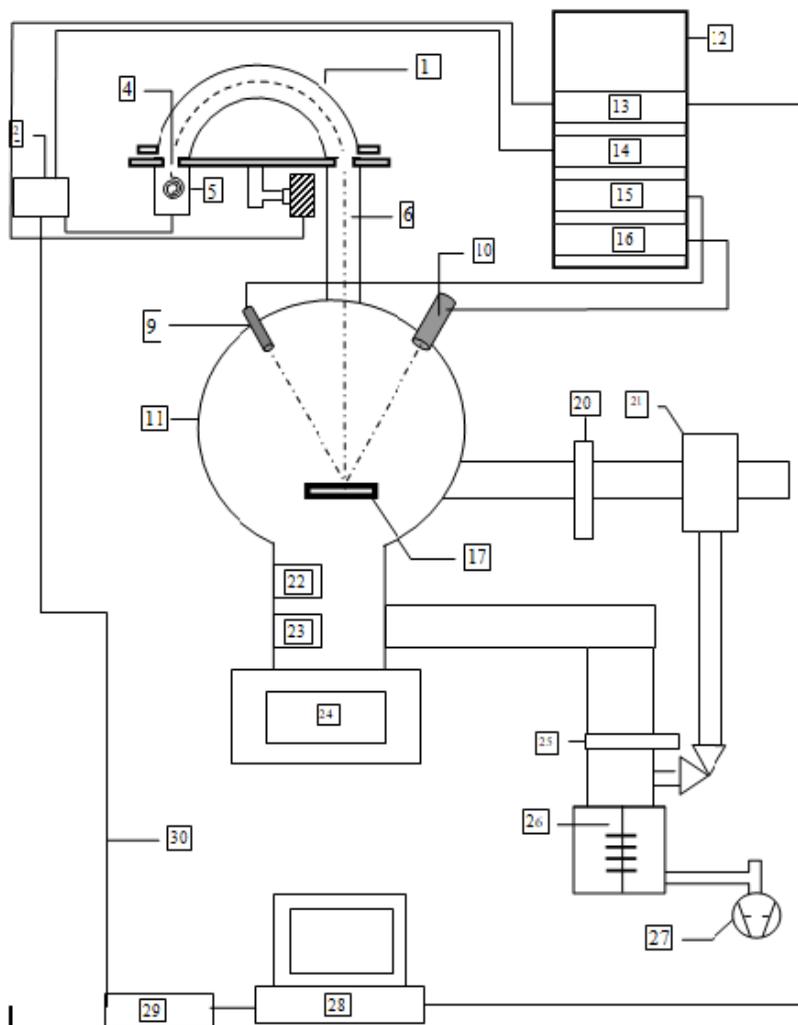


Рис. 2.16. б) Функциональная схема сверхвысоковакуумной системы Omicron Multiprobe S™

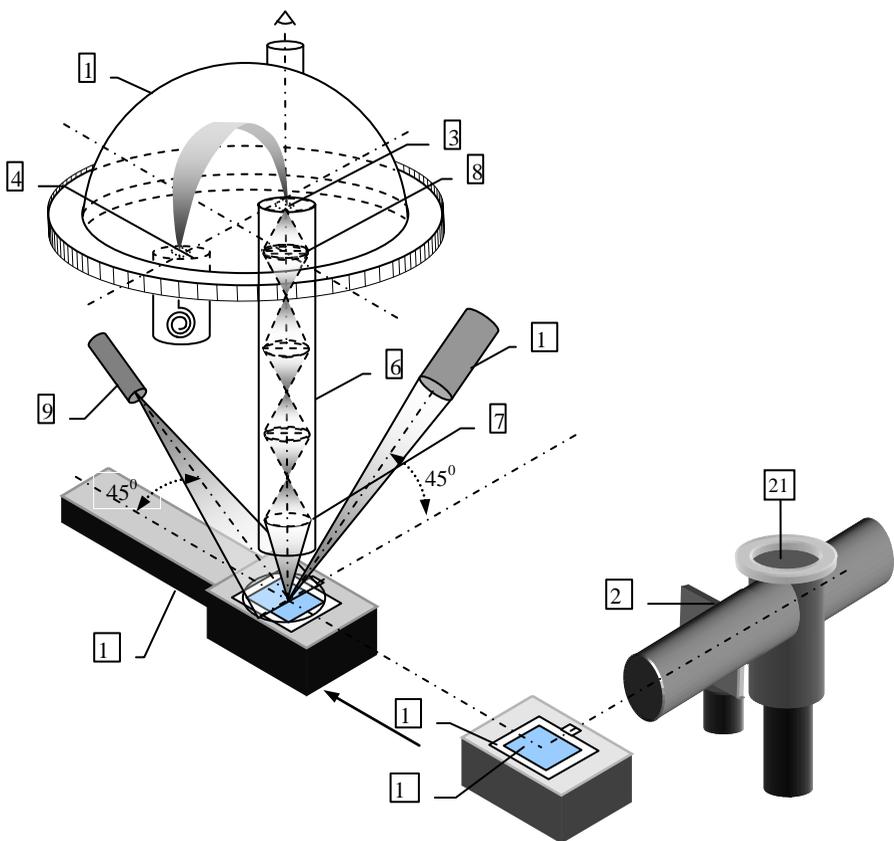


Рис. 2.16. в) Схема взаимного расположения элементов Оже-спектрометра в составе сверхвысоковакуумной системы Omicron Multiprobe STM

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 полу-сферического энергоанализатора (рис. 2.16в, поз.7). В головке манипулятора, в которой помещается стандартный подложко-держатель, 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. 2.17), 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

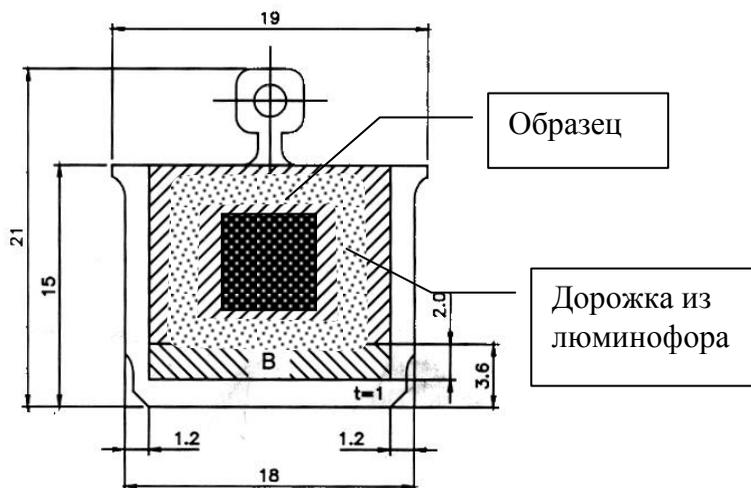


Рис. 2.17. Крепление образца на стандартном подложкодержателе

в виде дорожки вокруг образца (рис. 2.17). Наблюдая свечение люминофора в точке падения на него электронного пучка через специальное окно в верхней части анализатора, расположенное на оптической оси коллиматора (рис. 2.16,

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.

2.6. 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 возни-

кающего 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. 2.18 приведено упрощенное схематическое изображение такого комбайна.

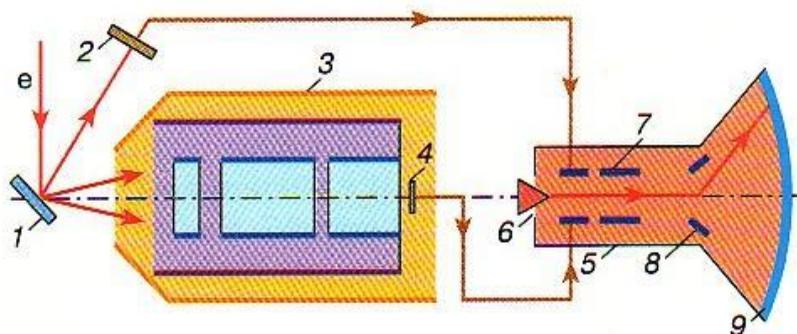


Рис. 2.18. Схематическое изображение растрового оже-спектрометра: 1 – образец, 2 – коллектор для сбора вторичных электронов, 3 – энергоанализатор, 4 – детектор энергоанализатора, 5 – электронно-лучевая трубка, 6 – катод электронной пушки, 7 – модулятор электронной пушки, 8 – отклоняющие пластины электронно-лучевой трубки, служащие для получения раstra, 9 – экран электронно-лучевой трубки

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.

2.7. 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 удается 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.

3. МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ НАНОСТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЗМ И АСМ

Для детального исследования микро- и наноструктур различной природы существует много разнообразных мето-

дов. Микроскопия, как средство получения увеличенного изображения, зародилась еще XV веке, когда впервые были изготовлены простые увеличительные стекла для изучения насекомых. В конце XVII в. Антонио Ван Левенгук изготовил оптический микроскоп, который позволял установить существование отдельных клеток, болезнетворных микробов и бактерий. Уже в 20 веке были разработаны методы микроскопии с помощью электронных и ионных пучков.

Во всех упомянутых методах применяется принцип облучения исследуемого объекта потоком частиц и детектирования результатов взаимодействия пучка частиц с объектом исследования. В сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) использован другой принцип: вместо зондирующих частиц в ней используется твердотельный механический зонд в виде иглы и детектируется результат взаимодействия иглы с поверхностью исследуемого объекта. При этом может использоваться взаимодействие различной природы (механическое, электростатическое, магнитное, электромагнитное). Образно выражаясь можно сказать, что, если в оптическом или электронном микроскопах образец осматривается, то в СЗМ – ощупывается.

Другим важным принципом, отраженным в названии метода СЗМ, является принцип сканирования, т.е. получение не усредненной информации об объекте исследования, а дискретной (от точки к точке, от линии к линии) в результате перемещения зонда и считывание информации в каждой точке.

СЗМ - один из мощных современных методов исследования морфологии и локальных свойств поверхности твердого тела с высоким пространственным разрешением. За последние 10 лет сканирующая зондовая микроскопия превратилась из экзотической методики, доступной лишь ограниченному числу исследовательских групп, в широко распространенный и успешно применяемый инструмент для исследования свойств поверхности. В настоящее время практически ни одно исследование в области физики поверхности и тонкопленочных технологий не обходится без применения методов СЗМ. Раз-

витие сканирующей зондовой микроскопии послужило также основой для развития новых методов в нанотехнологии – технологии создания структур с нанометровыми масштабами.

Сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) – первый из семейства зондовых микроскопов – был изобретен в 1981 году швейцарскими учеными Гердом Биннигом и Генрихом Рорером. В своих работах они показали, что это достаточно простой и весьма эффективный способ исследования поверхности с пространственным разрешением вплоть до атомного. Настоящее признание данная методика получила после визуализации атомной структуры поверхности ряда материалов и, в частности, реконструированной поверхности кремния. В 1986 году за создание туннельного микроскопа Г. Биннигу и Г. Рореру была присуждена Нобелевская премия по физике.

Вслед за туннельным микроскопом в течение короткого времени были созданы атомно-силовой микроскоп (АСМ), магнитно-силовой микроскоп (МСМ), электросиловой микроскоп (ЭСМ), ближнепольный оптический микроскоп (БОМ) и многие другие приборы, имеющие сходные принципы работы и называемые сканирующими зондовыми микроскопами. В настоящее время зондовая микроскопия – это бурно развивающаяся область науки, техники и нанотехнологии.

3.1. Принципы работы сканирующих зондовых микроскопов

В сканирующих зондовых микроскопах исследование микрорельефа поверхности и ее локальных свойств проводится с помощью специальным образом подготовленных зондов в виде игл. Рабочая часть таких зондов (острие) имеет размеры порядка десяти нанометров. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов в зондовых микроскопах по порядку величин составляет 0,1 – 10 нм. В основе работы зондовых микроскопов лежат различные типы взаимодействия зонда с поверхностью. Так, работа туннельного микроскопа

основана на явлении протекания туннельного тока между металлической иглой и проводящим образцом; различные типы силового взаимодействия лежат в основе работы атомно-силового, магнитно-силового и электросилового микроскопов. Рассмотрим общие черты, присущие различным зондовым микроскопам. Пусть взаимодействие зонда с поверхностью характеризуется некоторым параметром P . Если существует достаточно резкая и взаимно однозначная зависимость параметра P от расстояния зонд – образец $P = P(z)$, то данный параметр может быть использован для организации системы обратной связи (ОС), контролирующей расстояние между зондом и образцом. На рис. 3.1 схематично показан общий принцип организации обратной связи сканирующего зондового микроскопа.

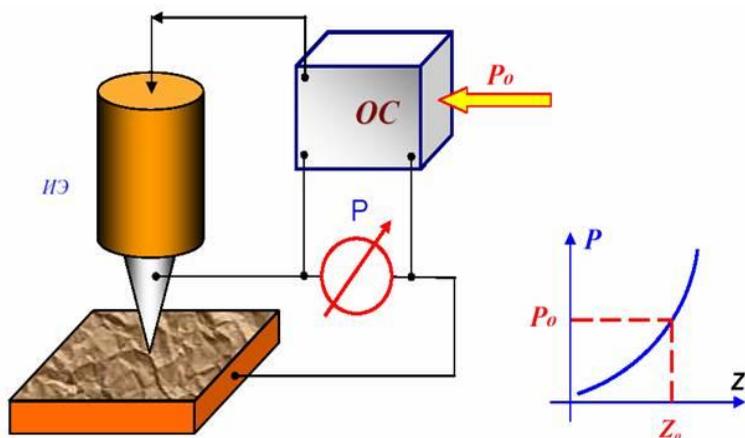


Рис. 3.1. Схема организации системы обратной связи зондового микроскопа

Система обратной связи поддерживает значение параметра P постоянным, равным величине P_0 , задаваемой оператором. Если расстояние зонд – поверхность изменяется (на-

пример, увеличивается), то происходит изменение (увеличение) параметра P . В системе ОС формируется разностный сигнал, пропорциональный величине $P = P - P_0$, который усиливается до нужной величины и подается на исполнительный элемент (ИЭ). Исполнительный элемент обрабатывает данный разностный сигнал, приближая зонд к поверхности или отодвигая его до тех пор, пока разностный сигнал не станет равным нулю. Таким образом, можно поддерживать расстояние зонд-образец с высокой точностью. В существующих зондовых микроскопах точность удержания расстояния зонд-поверхность достигает величины ~ 0.01 А. При перемещении зонда вдоль поверхности образца происходит изменение параметра взаимодействия P , обусловленное рельефом поверхности. Система ОС обрабатывает эти изменения, так что при перемещении зонда в плоскости X, Y сигнал на исполнительном элементе оказывается пропорциональным рельефу поверхности.

Для получения СЗМ изображения осуществляют специальным образом организованный процесс сканирования образца. При сканировании зонд вначале движется над образцом вдоль определенной линии (строчная развертка), при этом величина сигнала на исполнительном элементе, пропорциональная рельефу поверхности, записывается в память компьютера. Затем зонд возвращается в исходную точку и переходит на следующую строку сканирования, и процесс повторяется вновь. Записанный таким образом при сканировании сигнал обратной связи обрабатывается компьютером, и затем СЗМ изображение рельефа поверхности $Z = f(x, y)$ строится с помощью средств компьютерной графики. Наряду с исследованием рельефа поверхности, зондовые микроскопы позволяют изучать различные свойства поверхности: механические, электрические, магнитные, оптические и многие другие.

3.2. Сканирующие элементы (сканеры) зондовых микроскопов

Для работы зондовых микроскопов необходимо контролировать рабочее расстояние зонд-образец и осуществлять перемещения зонда в плоскости образца с точностью до долей нанометра. Эта задача решается с помощью специальных манипуляторов – сканирующих элементов (сканеров). Сканирующие элементы зондовых микроскопов изготавливаются из пьезоэлектриков – материалов, обладающих пьезоэлектрическими свойствами.

Работа большинства пьезоэлектрических двигателей, применяемых в современных СЗМ, основана на использовании обратного пьезоэффекта, заключающегося в изменении размеров пьезоматериала под действием электрического поля. Механизм пьезоэффекта можно проследить на простой модели, имитирующей структуру кварца SiO_2 (рис. 3.2).

Положительные ионы кремния в решетке SiO_2 чередуются с отрицательными ионами кислорода. В недеформированной ячейке центры положительных и отрицательных зарядов совпадают (рис. 3.2 (а)). Если к металлическим электродам, расположенным на противоположных гранях кристалла кварца, приложить внешнее электрическое напряжение так, как указано на рис. 3.2 (б), то ионы смещаются, приводя к деформации кристаллической решетки.

В сканирующей зондовой микроскопии широкое распространение получили трубчатые пьезоэлементы (рис. 3.3). Они позволяют получать достаточно большие перемещения объектов при относительно небольших управляющих напряжениях. Трубчатые пьезоэлементы представляют собой полые тонкостенные цилиндры, изготовленные из пьезокерамических материалов. Обычно электроды в виде тонких слоев металла наносятся на внешнюю и внутреннюю поверхности трубки, а торцы трубки остаются непокрытыми.

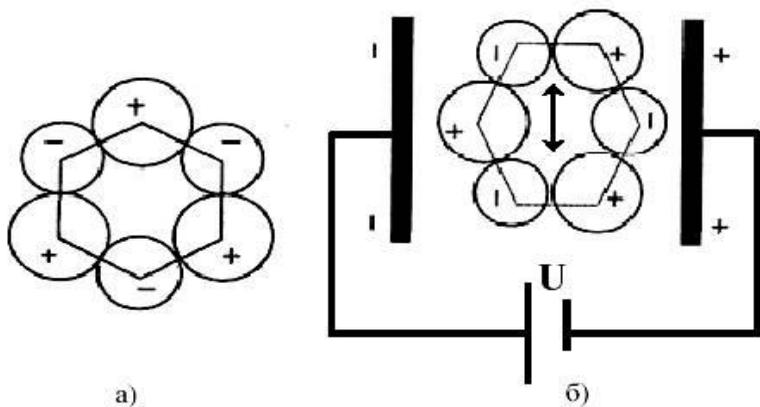


Рис. 3.2. Схема структуры кварца (а) и возникновения обратного пьезоэлектрического эффекта (б)



Рис. 3.3. Трубочатый пьезоэлемент

Под действием разности потенциалов, между внутренним и внешним электродами, трубка изменяет свои продольные размеры. В этом случае продольная деформация под действием радиального электрического поля может быть записана в виде:

$$u_{xx} = \frac{\Delta x}{l_0} = d_{\perp} E_r \quad (3.1)$$

где l_0 – длина трубки в недеформированном состоянии.
 Абсолютное удлинение пьезотрубки равно

$$\Delta x = d_{\perp} \frac{l_0}{h} V \quad (3.2)$$

где h – толщина стенки трубки,
 V – разность потенциалов между внутренним и внешним электродами.

Таким образом, при одном и том же напряжении V удлинение трубки будет тем больше, чем больше ее длина и чем меньше толщина ее стенки.

На сегодняшний день в сканирующей зондовой микроскопии наиболее широко используются сканеры, изготовленные на основе одного трубчатого элемента. Общий вид трубчатого сканера и схема расположения электродов представлены на рис. 3.4. Материал трубки имеет радиальное направление вектора поляризации.

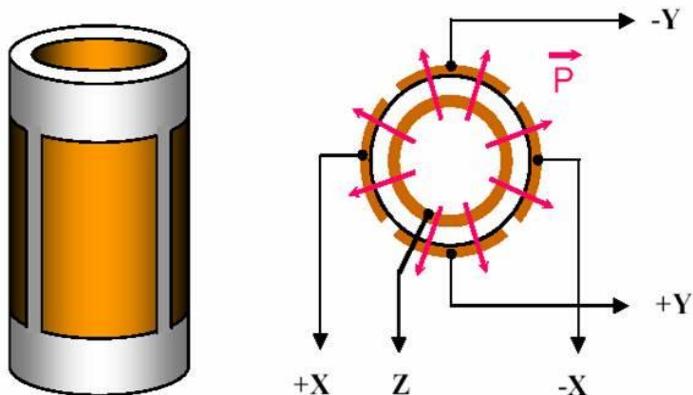


Рис. 3.4. Трубчатый пьезосканер

Внутренний электрод обычно сплошной. Внешний электрод сканера разделен по образующим цилиндра на четы-

ре секции. При подаче противофазных напряжений на противоположные секции внешнего электрода (относительно внутреннего) происходит сокращение участка трубки в том месте, где направление поля совпадает с направлением поляризации, и удлинение там, где они направлены в противоположные стороны. Это приводит к изгибу трубки в соответствующем направлении. Таким образом осуществляется сканирование в плоскости X, Y . Изменение потенциала внутреннего электрода относительно всех внешних секций приводит к удлинению или сокращению трубки по оси Z .

Таким образом, можно реализовать трехкоординатный сканер на базе одной пьезотрубки. Реальные сканирующие элементы имеют часто более сложную конструкцию, однако принципы их работы остаются неизменными.

Широкое распространение получили также сканеры на основе биморфных пьезоэлементов. Биморф представляет собой две пластины пьезоэлектрика, склеенные между собой таким образом, что вектора поляризации в каждой из них направлены в противоположные стороны (рис. 3.5). Если подать напряжение на электроды биморфа, то одна из пластин будет расширяться, а другая сжиматься, что приведет к изгибу всего элемента. В реальных конструкциях биморфных элементов создается разность потенциалов между внутренним общим и внешними электродами так, чтобы в одном элементе поле совпадало с направлением вектора поляризации, а в другом было направлено противоположно.

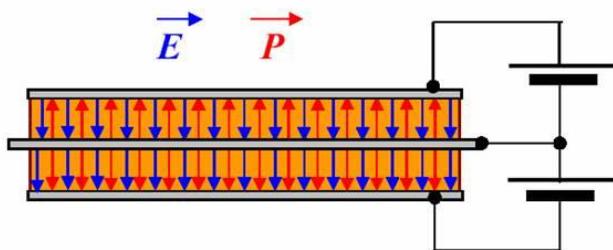


Рис. 3.5. Устройство биморфного пьезоэлемента

Изгиб биморфа под действием электрических полей положен в основу работы биморфных пьезосканеров. Объединяя три биморфных элемента в одной конструкции, можно реализовать трипод на биморфных элементах (рис. 3.6).

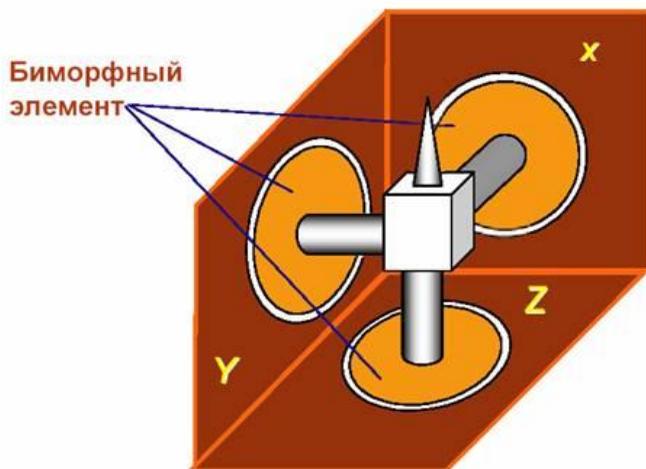


Рис. 3.6. Трехкоординатный сканер на трех биморфных элементах

3.3. Сканирующая туннельная микроскопия

Исторически первым в семействе зондовых микроскопов появился сканирующий туннельный микроскоп.

Как известно, полная энергия частицы E представляет собой сумму потенциальной и кинетической энергии. Если потенциальная энергия в некоторой области принимает вид, а полная энергия $E < U_0$, то в этом случае говорят, что частица находится в области потенциального барьера. В классической механике частица с такой энергией не может преодолеть барьер и отражается от него. В квантовой механике существует

определенная вероятность прохождения частицы через барьер, то есть частица может «туннелировать» сквозь него. Если эта вероятность достаточно большая, тогда говорят, что барьер туннельно-прозрачный.

$$U(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ U_0, & 0 < x < a \\ 0, & x > a \end{cases} \quad (3.3)$$

Принцип работы СТМ основан на явлении туннелирования электронов через узкий зазор, между металлическим зондом и проводящим образцом, во внешнем электрическом поле (рис. 3.7).

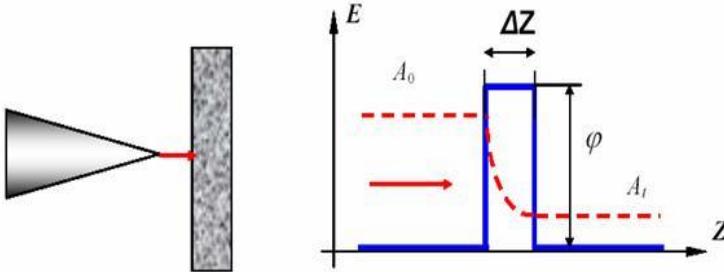


Рис. 3.7. Схема туннелирования электронов через потенциальный барьер в туннельном микроскопе

В СТМ зонд подводится к поверхности образца на расстояния в несколько ангстрем. При этом образуется туннельно-прозрачный потенциальный барьер шириной ΔZ , высота которого определяется, в основном, значениями работы выхода электронов из материала зонда ϕ_P и образца ϕ_S . В рамках качественного рассмотрения барьер можно считать прямо-

угольным с эффективной высотой, равной средней работе выхода материалов:

$$\varphi^* = \frac{1}{2}(\varphi_P + \varphi_S) \quad (3.4)$$

В случае контакта двух металлов выражение для плотности туннельного тока,

$$j_t = j_0(V) e^{-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\varphi^*} \Delta Z} \quad (3.5)$$

где величина $j_0(V)$ считается не зависящей от изменения расстояния зонд-образец.

Экспоненциальная зависимость туннельного тока от расстояния позволяет осуществлять регулирование расстояния между зондом и образцом в туннельном микроскопе с высокой точностью. СТМ представляет собой электромеханическую систему с отрицательной обратной связью. Система обратной связи (рис.3.8) поддерживает величину туннельного тока между зондом и образцом на заданном уровне (I_0). Контроль величины туннельного тока, а, следовательно, и расстояния зонд-поверхность осуществляется посредством перемещения зонда вдоль оси Z с помощью пьезоэлектрического элемента.

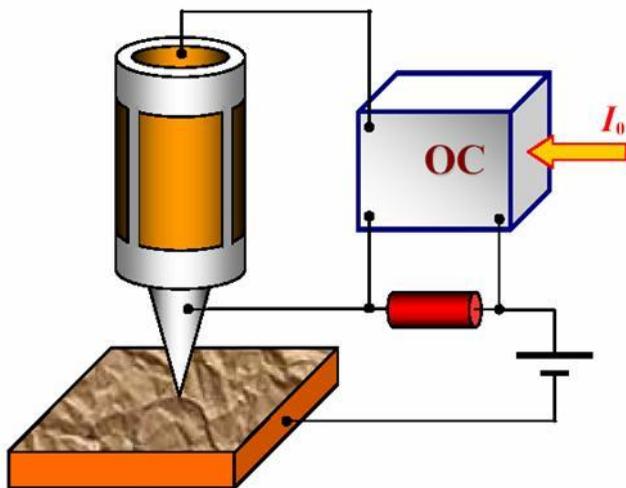


Рис. 3.8. Упрощенная схема организации обратной связи по туннельному току

Изображение рельефа поверхности в СТМ формируется двумя методами. По методу постоянного туннельного тока (рис. 3.9 (а)), зонд перемещается вдоль поверхности, осуществляя растровое сканирование; при этом, изменение напряжения на Z - электроде пьезоэлемента в цепи обратной связи (с большой точностью повторяющее рельеф поверхности образца), записывается в память компьютера в виде функции $Z = f(x, y)$, а затем воспроизводится средствами компьютерной графики.

При исследовании атомарно гладких поверхностей часто более эффективным оказывается получение СТМ изображения поверхности по методу постоянной высоты $Z = const$.

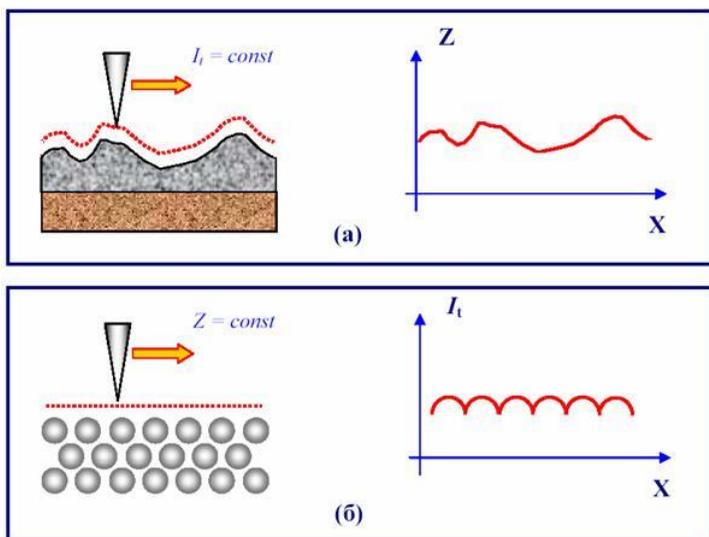


Рис. 3.9. Формирование СТМ изображений поверхности по методу постоянного туннельного тока (а) и постоянного среднего расстояния (б)

В этом случае зонд перемещается над поверхностью на расстоянии нескольких ангстрем, при этом изменения туннельного тока регистрируются в качестве СТМ изображения поверхности (рис. 3.9 (б)). Сканирование производится либо при отключенной ОС, либо со скоростями, превышающими скорость реакции ОС, так что ОС обрабатывает только плавные изменения рельефа поверхности. В данном способе реализуются очень высокие скорости сканирования и высокая частота получения СТМ изображений, что позволяет вести наблюдение за изменениями, происходящими на поверхности, практически в реальном времени.

Рассмотрим пример работы по методу постоянной высоты. Высокое пространственное разрешение СТМ определяется экспоненциальной зависимостью туннельного тока от расстояния до поверхности. Разрешение в направлении по

нормали к поверхности достигает долей нанометра. В боковых направлениях разрешение зависит от качества зонда и определяется, в основном, не макроскопическим радиусом кривизны кончика острия, а его атомарной структурой. При правильной подготовке зонда на его кончике с большой вероятностью находится либо одиночный выступающий атом, либо небольшое скопление атомов, размеров, много меньших, чем характерный радиус кривизны острия. Действительно, туннельный ток протекает между поверхностными атомами образца и атомами зонда. Атом, выступающий над поверхностью зонда, находится ближе к поверхности на расстояние, равное величине периода кристаллической решетки. Поскольку зависимость туннельного тока от расстояния экспоненциальная, то ток в этом случае течет, в основном, между поверхностью образца и выступающим атомом на кончике зонда.

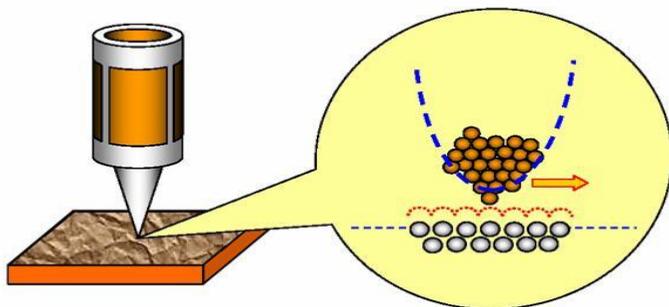


Рис. 3.10. Реализация атомарного разрешения в сканирующем туннельном микроскопе

С помощью таких зондов удается получить пространственное разрешение вплоть до атомного размера, что продемонстрировано многими исследовательскими группами на образцах из различных материалов (рис. 3.11).

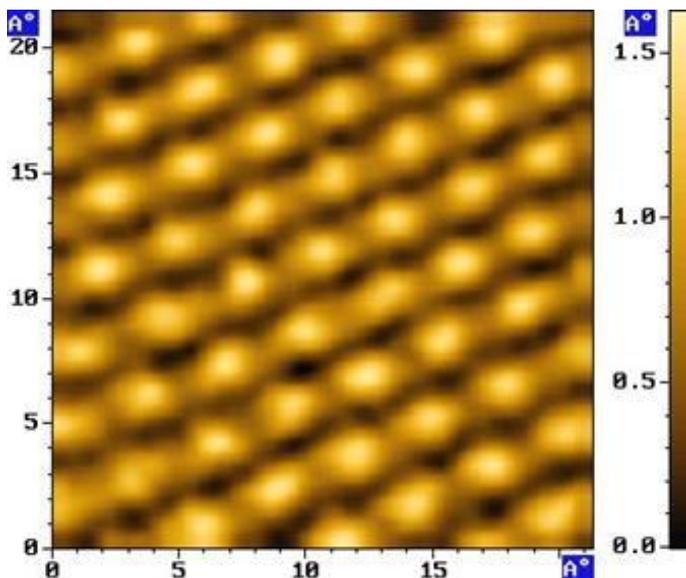


Рис. 3.11. СТМ изображение высокоориентированного пиролитического графита с атомарным разрешением

3.4. Атомно-силовая микроскопия

В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с острым зондом на конце (рис. 3.12). Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью.

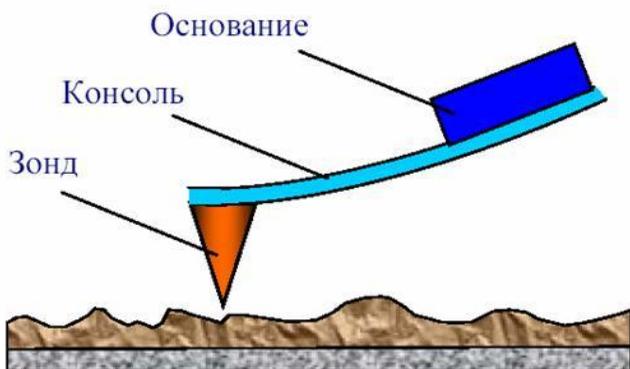


Рис. 3.12. Схематическое изображение зондового датчика АСМ

Качественно, работу АСМ можно пояснить на примере сил Ван-дер-Ваальса. Наиболее часто энергию Ван-дер-Ваальсова взаимодействия двух атомов, находящихся на расстоянии r друг от друга, аппроксимируют степенной функцией – потенциалом Леннарда-Джонса (рис.3.13):

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\} \quad (3.6)$$

Первое слагаемое в данном выражении описывает дальнедействующее притяжение, обусловленное, в основном, диполь - дипольным взаимодействием атомов. Второе слагаемое учитывает отталкивание атомов на малых расстояниях. Параметр r_0 – равновесное расстояние между атомами, U_0 – значение энергии в минимуме.

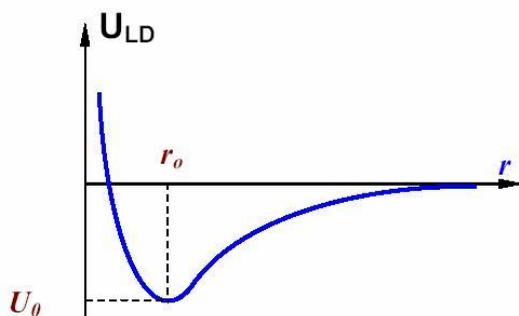


Рис. 3.13. Качественный вид потенциала Леннарда – Джонса

Реальное взаимодействие зонда с образцом имеет более сложный характер, однако основные черты данного взаимодействия сохраняются – зонд АСМ испытывает притяжение со стороны образца на больших расстояниях и отталкивание на малых. Получение АСМ изображений рельефа поверхности связано с регистрацией малых изгибов упругой консоли зондового датчика. В атомно-силовой микроскопии для этой цели широко используются оптические методы (рис. 3.14).

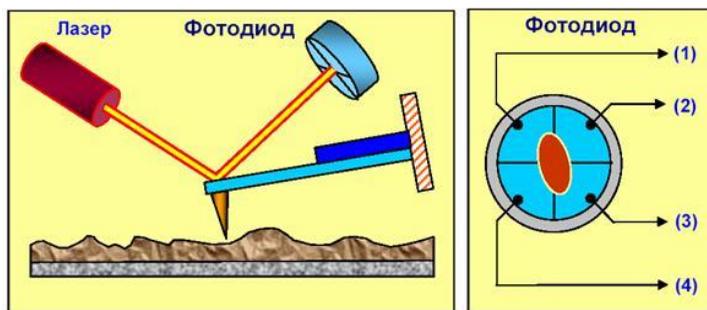


Рис. 3.14. Схема оптической регистрации изгиба консоли зондового датчика АСМ

Оптическая система АСМ юстируется таким образом, чтобы излучение полупроводникового лазера фокусировалось на консоли зондового датчика, а отраженный пучок попадал в центр фоточувствительной области фотоприемника. В качестве позиционно-чувствительных фотоприемников применяются четырехсекционные полупроводниковые фотодиоды.

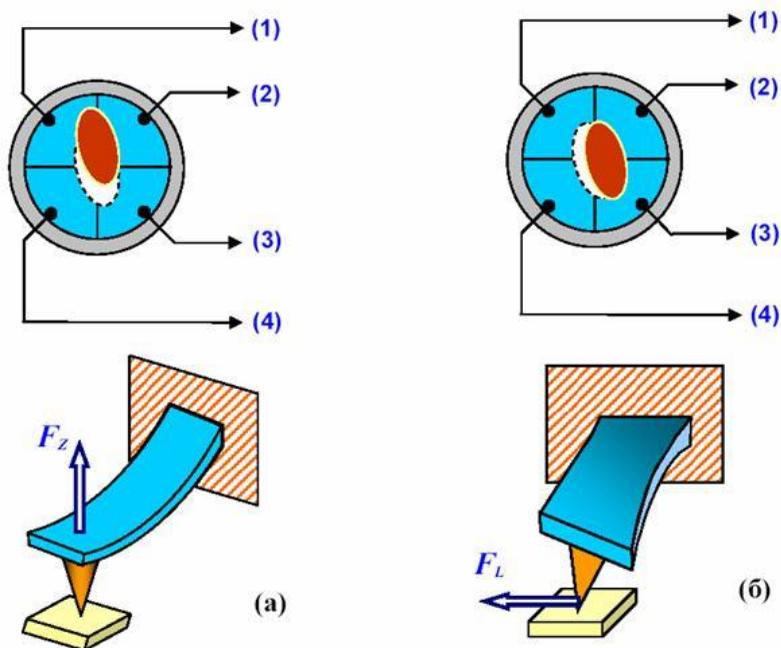


Рис. 3.15. Соответствие между типом изгибных деформаций консоли зондового датчика и изменением положения пятна засветки на фотодиоде

Основные регистрируемые оптической системой параметры – это деформации изгиба консоли под действием Z-компонент сил притяжения или отталкивания (F_z) и деформации кручения консоли под действием латеральных компонент сил (F_L) взаимодействия зонда с поверхностью. Если обозна-

читать исходные значения фототока в секциях фотодиода через $I_{01}, I_{02}, I_{03}, I_{04}$, а через I_1, I_2, I_3, I_4 - значения токов после изменения положения консоли, то разностные токи с различных секций фотодиода $\Delta I_i = I_i - I_{0i}$ будут однозначно характеризовать величину и направление изгиба консоли зондового датчика АСМ. Действительно, разность токов вида

$$\Delta I_z = (\Delta I_1 + \Delta I_2) - (\Delta I_3 + \Delta I_4) \quad (3.7)$$

пропорциональна изгибу консоли под действием силы, действующей по нормали к поверхности образца (рис. 15 (а)). А комбинация разностных токов вида

$$\Delta I_L = (\Delta I_1 + \Delta I_4) - (\Delta I_2 + \Delta I_3) \quad (3.8)$$

характеризует изгиб консоли под действием латеральных сил (рис. 3.15 (б)). Величина I_z используется в качестве входного параметра в петле обратной связи атомно-силового микроскопа (рис. 3.16). Система обратной связи (ОС) обеспечивает $I_z = const$ с помощью пьезоэлектрического исполнительного элемента, который поддерживает изгиб консоли ΔZ равным величине ΔZ_0 .

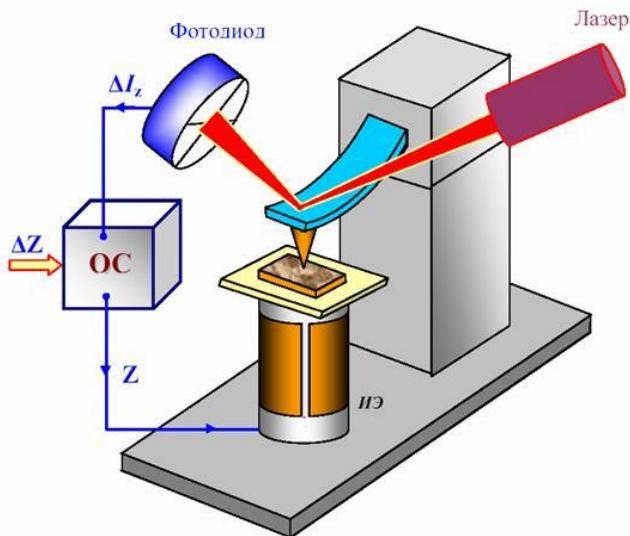


Рис. 3.16. Упрощенная схема организации обратной связи в атомно-силовом микроскопе

При сканировании образца в режиме $Z = const.$ зонд перемещается вдоль поверхности, при этом напряжение на Z-электроде сканера записывается в память компьютера в качестве рельефа поверхности $Z = f(x, y)$. Пространственное разрешение АСМ определяется радиусом закругления зонда и чувствительностью системы, регистрирующей отклонения консоли. В настоящее время реализованы конструкции АСМ, позволяющие получать атомарное разрешение при исследовании поверхности образцов.

3.5. Контактная атомно-силовая микроскопия

Условно методы получения информации о рельефе и свойствах поверхности с помощью АСМ можно разбить на две большие группы – контактные квазистатические и бесконтактные колебательные. В контактных квазистатических методиках остриё зонда находится в непосредственном соприкосновении с поверхностью, при этом силы притяжения и отталкивания, действующие со стороны образца, уравновешиваются силой упругости консоли. При работе АСМ в таких режимах используются кантилеверы с относительно малыми коэффициентами жесткости, что позволяет обеспечить высокую чувствительность и избежать нежелательного чрезмерного воздействия зонда на образец.

В квазистатическом режиме АСМ изображение рельефа исследуемой поверхности формируется либо при постоянной силе взаимодействия зонда с поверхностью (сила притяжения или отталкивания), либо при постоянном среднем расстоянии между основанием зондового датчика и поверхностью образца. При сканировании образца в режиме $F_z = const$ система обратной связи поддерживает постоянной величину изгиба кантилевера, а, следовательно, и силу взаимодействия зонда с образцом (рис. 3.17). При этом управляющее напряжение в петле обратной связи, подающееся на Z-электрод сканера, будет пропорционально рельефу поверхности образца.

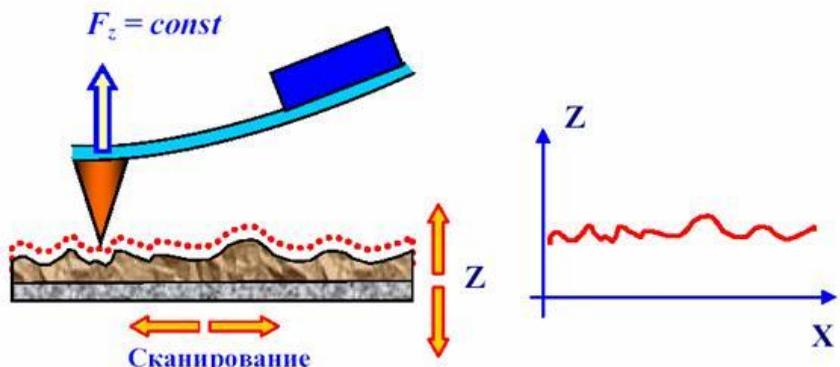


Рис. 3.17. Формирование АСМ изображения при постоянной силе взаимодействия зонда с образцом

Рассмотрим пример работы АСМ при постоянной силе взаимодействия с образцом.

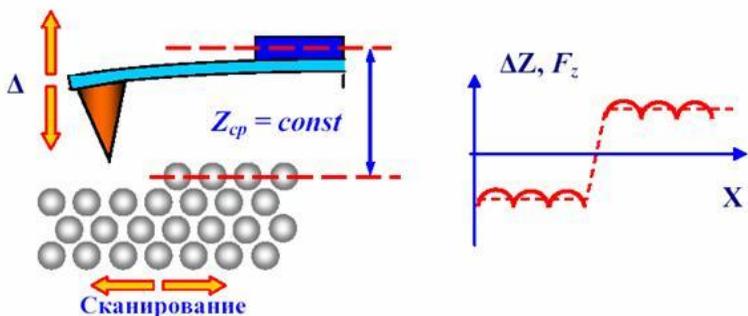


Рис. 3.18. Формирование АСМ изображения при постоянном расстоянии между зондовым датчиком и образцом

При исследовании образцов с малыми (порядка единиц ангстрем) перепадами высот рельефа часто применяется режим сканирования при постоянном среднем расстоянии между основанием зондового датчика и поверхностью ($Z = const$).

В этом случае зондовый датчик движется на некоторой средней высоте Z_{cp} над образцом (рис. 3.18), при этом в каждой точке регистрируется изгиб консоли ΔZ , пропорциональный силе, действующей на зонд со стороны поверхности. АСМ изображение в этом случае характеризует пространственное распределение силы взаимодействия зонда с поверхностью.

Рассмотрим пример работы АСМ при постоянном расстоянии между зондом и образцом. Недостаток контактных АСМ методик – непосредственное механическое взаимодействие зонда с поверхностью. Это часто приводит к поломке зондов и разрушению поверхности образцов в процессе сканирования. Кроме того, контактные методики практически не пригодны для исследования образцов, обладающих малой механической жесткостью, таких как структуры на основе органических материалов и биологические объекты.

Для исследования структуры на основе органических материалов и биологических объектов применяются колебательные АСМ методики, основанные на регистрации параметров взаимодействия колеблющегося кантилевера с поверхностью. Данные методики позволяют существенно уменьшить механическое воздействие зонда на поверхность в процессе сканирования. Кроме того, развитие колебательных методик существенно расширило арсенал возможностей АСМ по измерению различных свойств поверхности образцов. При работе АСМ в таких режимах используются кантилеверы с высокими коэффициентами жесткости, что позволяет обеспечить высокую чувствительность и избежать нежелательного чрезмерного воздействия зонда на образец. В зависимости от объекта исследования выбирают кантилевер с большей или меньшей жесткостью.

Однако, в случае колебательной методики, система становится сверхчувствительна к внешним источникам вибраций. Чтобы исключить влияние посторонних источников, используют пассивную и активную антивибрационную защиту.

В бесконтактном режиме кантилевер совершает вынужденные колебания с малой амплитудой порядка 1 нм. При приближении зонда к поверхности на кантилевер начинает действовать дополнительная сила со стороны образца. При Ван-дер-Ваальсовом взаимодействии это соответствует области расстояний между зондом и образцом, где действует сила притяжения. Таким образом, наличие силы взаимодействия зонда с поверхностью образца приводит к дополнительному сдвигу АЧХ и ФЧХ системы (рис.3.19).

Амплитудно-частотная характеристика системы:

$$A(\omega) = \frac{u_0 \omega_0^2}{\sqrt{\left(\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{F'_z}{m}\right)^2 + \frac{\omega^2 \omega_0^2}{Q^2}}}. \quad (3.9)$$

Фазово-частотная характеристика системы:

$$\varphi(\omega) = \arctg \left[\frac{\omega \omega_0}{Q \left(\omega_0^2 - \omega^2 - \frac{F'_z}{m} \right)} \right]. \quad (3.10)$$

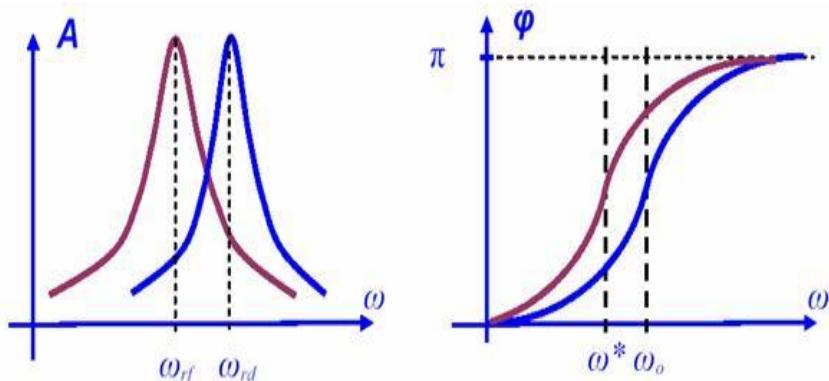


Рис. 3.19. Изменение АЧХ и ФЧХ кантилевера под действием силы

Регистрация изменения амплитуды и фазы колебаний кантилевера в бесконтактном режиме требует высокой чувствительности и устойчивости работы обратной связи. На практике чаще используется так называемый «полуконтактный» режим колебаний кантилевера (иногда его называют прерывисто-контактный, а в иностранной литературе – «intermittent contact» или «tapping mode» режимы). При работе в этом режиме возбуждаются вынужденные колебания кантилевера вблизи резонанса с амплитудой порядка 10 – 100 нм. Кантилевер подводится к поверхности так, чтобы в нижнем полупериоде колебаний происходило касание поверхности образца (это соответствует области отталкивания на графике зависимости силы от расстояния (рис. 3.20)).

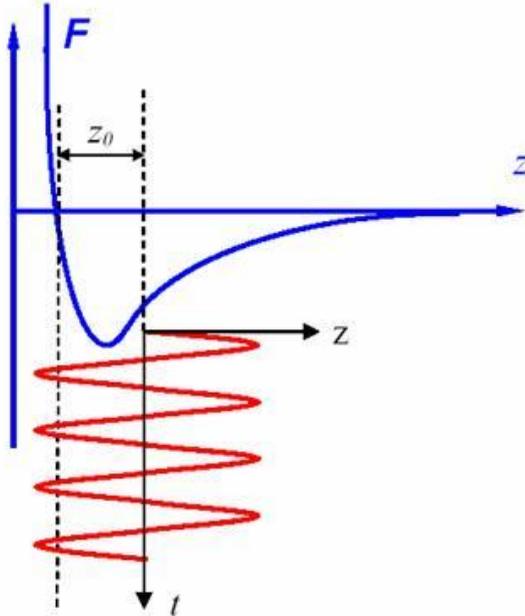


Рис. 3.20. Выбор рабочей точки при «полуконтактном» режиме колебаний кантилевера

При сканировании образца регистрируется изменение амплитуды и фазы колебаний кантилевера. Взаимодействие кантилевера с поверхностью в «полуконтактном» режиме состоит из ван-дер-ваальсового взаимодействия, к которому в момент касания добавляется упругая сила, действующая на кантилевер со стороны поверхности.

Характерные особенности данного режима сходны с особенностями бесконтактного режима – амплитуда и фаза колебаний кантилевера зависят от степени взаимодействия поверхности и зонда в нижней точке колебаний кантилевера. Поскольку в нижней точке колебаний зонд механически взаимодействует с поверхностью, то на изменение амплитуды и фазы колебаний кантилевера в этом режиме существенное влияние оказывает локальная жесткость поверхности образцов.

Формирование АСМ изображения поверхности в режиме колебаний кантилевера происходит следующим образом. С помощью пьезовибратора возбуждаются колебания кантилевера на частоте, близкой к резонансной частоте кантилевера, с амплитудой A_0 . При сканировании система обратной связи АСМ поддерживает постоянной амплитуду колебаний кантилевера на уровне A_0 . Напряжение в петле обратной связи (на z-электроре сканера) записывается в память компьютера в качестве АСМ изображения рельефа поверхности.

3.6. Наномодификация поверхности с помощью СЗМ

При СЗМ-диагностике стремятся минимизировать величину взаимодействия между нанозондом и образцом для того, чтобы исключить повреждение или разрушение исследуемого образца. Вместе с тем, в нанотехнологии стоят задачи создания на поверхности наноструктур с заданной топологией и свойствами. Решить такие задачи можно путем перевода СЗМ из режима диагностики в режим модификации, увеличив величину взаимодействия между зондом и образцом в десятки и сотни раз. Воздействовать на поверхность образцов можно большим механическим давлением, высокими электрическими полями, потоками электронов или фотонов с высокой плотностью. При раздельном или одновременном действии этих факторов в области наноконтакта инициируется разнообразный спектр физико-химических процессов (пластическая деформация, диффузия, термодиффузия, поляризация, полевое испарение, окисление и т.п.), приводящих к локальной модификации структуры и физико-химических свойств материалов.

4. БЛИЖНЕПОЛЬНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ

Традиционные методы получения оптических изображений объектов имеют существенные ограничения, связанные с дифракцией света. Одним из основополагающих законов оптики является существование так называемого дифракционного предела, который устанавливает минимальный размер (R) объекта, изображение которого может быть построено оптической системой при использовании света с длиной волны λ :

$$R \approx \frac{\lambda}{2n} \quad (4.1)$$

где n – показатель преломления среды.

Для оптического диапазона длин волн предельный размер составляет величину порядка 200÷300 нм. В ближнепольной оптической микроскопии используются другие принципы построения изображения объекта, которые позволяют преодолеть трудности, связанные с дифракцией света, и реализовать пространственное разрешение на уровне 10 нм и лучше.

В основе работы данного прибора используется явление прохождения света через субволновые диафрагмы (отверстия с диаметром много меньше длины волны падающего излучения)

С физической точки зрения Ближнепольная Сканирующая Оптическая Микроскопия (БСОМ) основана на присутствии в дальней зоне излучения вполне идентифицируемых следов взаимодействия света с микрообъектом, находящимся в ближнем световом поле, которое локализовано на расстояниях много меньших длины волны. В техническом смысле БСОМ сочетает элементы обычной оптики и скани-

рующей зондовой микроскопии. Отличительным элементом ближнепольных приборов является оптический зонд (рис. 4.1), обычно представляющий собой заостренное оптическое волокно, наружная поверхность которого, за исключением вершины конуса, покрыта непрозрачным слоем металла.

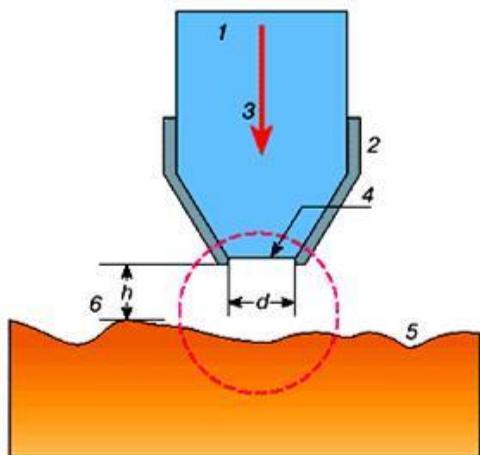


Рис. 4.1. Схема волоконно-оптического ближнепольного зонда: 1 – заостренное оптическое волокно; 2 – металлическое покрытие; 3 – проходящее через зонд излучение; 4 – выходная апертура зонда, $d \ll \lambda$; 5 – поверхность исследуемого образца и расстояние до зонда, $h \ll \lambda$. Штрихами очерчена область ближнепольного контакта

При сканировании зонд собирает оптическую информацию с поверхности образца с разрешением равным диаметру апертуры.

На практике используются несколько конструктивных схем ближнепольного оптического микроскопа. Основные конфигурации БОМ показаны схематично на рис. 4.1. Наиболее часто реализуется схема, в которой оптическое излучение лазера локализуется в пространстве с помощью волоконного зонда. Такая схема позволяет получить максимальную мощ-

ность излучения в области субволнового отверстия и проводить исследование образцов как на отражение (рис. 4.1а)), так и на просвет (рис. 4.1 (б)). Для увеличения чувствительности излучение, отраженное от образца или прошедшее сквозь образец, собирается на фотоприемнике с помощью фокусирующего зеркала или линзы. Кроме того, данная конфигурация БОМ широко используется в экспериментах по ближнепольной оптической литографии.

В экспериментах, когда требуются высокие уровни оптической накачки (как, например, при исследовании локальных нелинейных свойств образцов), реализуется схема, в которой мощное лазерное излучение направляется на исследуемую структуру, а прием осуществляется с помощью ближнепольного зонда.

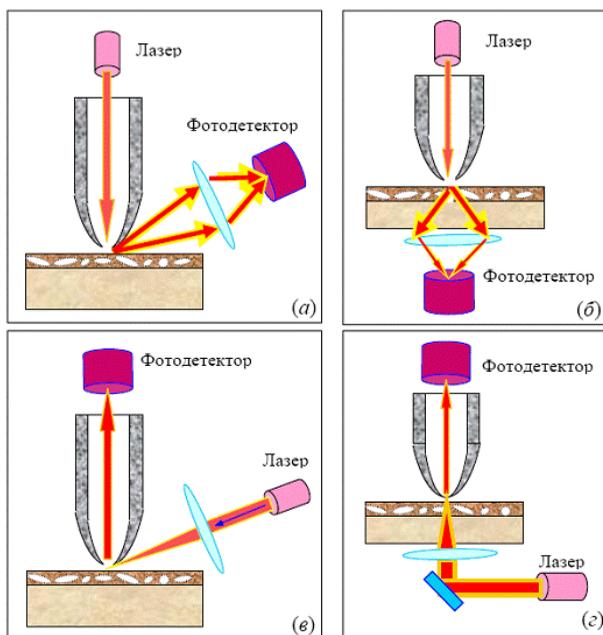


Рис. 4.2. Возможные конфигурации ближнепольного оптического микроскопа

5. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ В УСТАНОВКАХ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ

Молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) как технологический процесс проходит в сверхвысоковакуумных камерах и хорошо сочетается с широким спектром методик исследования и контроля, таких, как ВИМС (вторичная ионная масс-спектроскопия), ДМЭ (дифракция медленных электронов), ДБЭ (дифракция быстрых электронов) ОЭС (оже-электронная спектроскопия), эллипсометрия, РФЭС.

Глубокий вакуум позволил осуществлять предэпитаксиальную обработку поверхности подложек с использованием ионно-лучевого, ионно-плазменного и лазерного их травления.

При обработке кремниевой поверхности ионами азота не удаляется адсорбированный углерод, нарушается структура поверхностного слоя. Более эффективным оказался метод предварительной защиты поверхности углеродофобной пленкой SiO₂. Ее удаление производят легким лазерным облучением (1,5 Дж/см²) за счет образования летучей SiO, снимая около 3 нм кремния. Химическое травление кремниевой поверхности производят уксусной кислотой с одновременным воздействием поверхностных акустических волн и слабого лазерного облучения для фотолиза примесей на поверхности и отжига дефектов. При обработке поверхности GaAs ионами As одновременно с удалением загрязнений устраняются точечные дефекты, возникающие за счет потерь As.

К большому преимуществу МЛЭ относится также возможность использования ряда прецизионных методов контроля за процессом *in situ* во время роста слоя. Такие методы, как массспектрометрия атмосферы в реакторе, контроль за скоростью роста и составом растущего слоя возможны только в условиях высокого вакуума. Развитая система контроля и управления процессом обеспечили полную автоматизацию и компьютерное управление ростом слоев.

Все это привело к созданию качественно новой технологии, способной решать следующие задачи:

- получение слоев высокой чистоты за счет роста в сверхвысоком вакууме и высокой чистоты исходных компонентов;

- выращивание сверхтонких многослойных структур с резкими изменениями состава на границах раздела слоев за счет относительно низких температур роста, препятствующих взаимной диффузии;

- получение гладких бездефектных поверхностей для гетероэпитаксии за счет послынного роста, исключающего возможность зародышеобразования;

- получение сверхтонких слоев (сверхрешеток) с контролируемой толщиной за счет точности управления потоками исходных компонентов и относительно малых скоростей роста (один монослой в секунду);

- создание структур со сложным составом и со сложным профилем легирования;

- создание структур с заданными напряжениями растяжения или сжатия, т.е. локально модифицирующими зонную диаграмму – «зонная инженерия»;

- обеспечение экологической чистоты процесса.

Аппаратурное оформление процесса.

В настоящее время выпускаются установки с различной комплектацией. На рисунке 5.1 показана схема одного из типов установки.

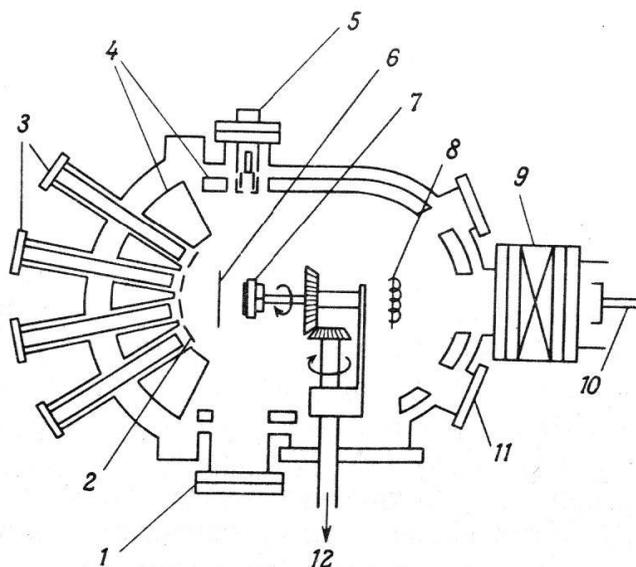


Рис. 5.1. Схема установки для МЛЭ (вид сверху): 1 – флуоресцентный экран, 2 – заслонки эффузионных ячеек, 3 – фланцы эффузионных ячеек, 4 – экраны с азотным охлаждением, 5 – электронная пушка дифрактометра, 6 – основная заслонка, 7 – подложкодержатель, вращающийся со скоростью от 0,1 до 5 рад/мин, 8 – ионизационный индикатор, 9 – шлюзовой клапан, 10 – вакуумный шлюз для смены образцов, 11 – смотровое окно, 12 – ось двигателя с переменным числом оборотов и электропитание нагревателя подложки

В реакторе создается безмасляный глубокий вакуум. По стенкам его устанавливаются экраны, охлаждаемые жидким воздухом для конденсации остаточных и выделяемых газов в процессе работы.

Подложка крепится на подложкодержателе, вращающемся с помощью приводного механизма. Испарители различных материалов в виде камер Кнудсена с индивидуальным нагревом направлены в сторону подложки. На пути потока паров вещества установлены индивидуальные заслонки и одна общая для всех испарителей. Для смены образцов использует-

ся шлюз, позволяющий загружать пластины без нарушения вакуума в камере. Установка оснащена контрольно-измерительным оборудованием в виде дифрактометра и экрана для наблюдения за процессом роста эпитаксиального слоя. Часто используются дополнительные контрольно-измерительные приборы в виде масс-спектрометра, позволяющего следить за вакуумом в установке и составом остаточных газов, может использоваться также Оже-спектрометр.

Подложки (несколько штук) располагаются на манипуляторе 1, позволяющем поочередно проводить на них процесс эпитаксии. В качестве источников служат камеры Кнудсена с самостоятельным нагревом и заслонкой для управления временем экспозиции.

К важным преимуществам МЛЭ относится также возможность использования ряда прецизионных методов контроля за процессом *in situ* во время роста слоя. Такие методы, как масс-спектрометрия атмосферы в реакторе, контроль за скоростью роста и составом растущего слоя возможны только в условиях высокого вакуума.

Если проведение процессов МЛЭ имеет научные цели, установка обычно снабжается дополнительной исследовательской камерой, где располагаются средства для проведения исследований. Чаще других в настоящее время в исследовательских камерах используются ВИМС, которая характеризуется наибольшей чувствительностью по сравнению с перечисленными методиками (до 10^{13} - 10^{14} ат/см³), возможностью определения всех без исключения элементов, и ОЭС, дающая уникальную возможность исследования составов сверхтонких слоев (минимальная толщина пленки в пределе достигает 1-2 нм при чувствительности до 0,0001 мас. %). Кроме того, для наблюдения за процессом и исследования растущего слоя в ростовую камеру помещаются масс-спектрометр (МС), дифрактометр быстрых электронов (ДБЭ) и ДМЭ.

В промышленных установках, как правило, используется минимум методик. Такие установки могут не иметь ис-

следовательской камеры, ростовая камера обычно снабжается масс-спектрометром, датчиком ионов, ДБЭ.

Масс-спектрометр является удобным средством обнаружения течи в вакуумной системе; контроля состава остаточных газов; контроля вновь установленных частей установки по газовыделению; исследования кинетики процессов на поверхности растущего слоя (при использовании специальных методик и математической обработки сигналов).

Ростовые камеры современных технологических комплексов МЛЭ оборудованы, как правило, квадрупольным масс-спектрометром для анализа остаточной атмосферы в камере и контроля элементного состава получаемого материала на всех этапах технологического процесса. Для контроля структуры и морфологии формируемых эпитаксиальных структур в камере роста располагается также дифрактометр отраженных быстрых электронов.

Применение МС для количественных исследований в ростовой камере требует большой осторожности. Связь интенсивности детектируемого иона с концентрацией частиц того или иного вещества в атмосфере камеры зависит от большого числа параметров самого МС, таких, как разрешение, ускоряющее напряжение, а также от природы исследуемого вещества. Некоторые параметры МС плывут в ходе эксплуатации, кроме того, их приходится менять для получения интенсивности, пригодной для измерения по каждому из элементов или, например, при изменении условий технологического процесса (изменение интенсивности потоков исходных веществ, напуск газов в систему и т.д.). Это приводит к необходимости постоянных перекалибровок МС.

Сама калибровка МС достаточно сложна и включает два этапа. Сначала МС калибруется по некоторому газу (например, по азоту), давление которого в камере легко измерить в достаточно широком диапазоне. Затем производится пересчет на другие вещества, давления паров которых трудно измерить с большой точностью, т.к. они присутствуют в виде потоков молекул или ионов, а датчики давления располагают

обычно так, чтобы они не попадали в зону молекулярных пучков, что привело бы к их загрязнению и снизило бы точность измерений).

Датчик ионов используется для измерения потоков веществ на поверхность подложки, для чего используется ионизация молекулярного пучка и последующее измерение ионных потоков. Датчик обычно убирается из зоны молекулярного пучка после завершения измерений, однако, в ходе работы его элементы постоянно загрязняются веществами из пучков и требуется постоянная перекалибровка.

Электронный луч падает на подложку под очень небольшим углом к ее плоскости, рассеянные электронные волны дают дифракционную картину на люминесцентном экране. Часто в многокамерных комплексах МЛЭ в камере для подготовки и анализа подложек и эпитаксиальных структур располагаются электронная пушка с энергоанализатором вторичных электронов и ионная пушка для очистки подложек ионным травлением и послойного анализа состава эпитаксиальных структур.

Дифракция быстрых электронов (ДБЭ) используется для контроля состояния поверхности подложки и растущего слоя и дает возможность судить о структуре поверхности по дифракционной картине на флуоресцентном экране. Угол падения электронного луча на поверхность 1- 3 градуса. Энергия луча 10-30 КэВ. Электронная пушка включается на непродолжительное время в начале цикла роста, т.к. воздействие электронного луча на поверхность может привести к образованию дефектов в эпитаксиальном слое. В последнее время ДБЭ стали дополняться аппаратурой для регистрации интенсивности рефлекса отраженного поверхностью электронного луча. При этом используется рефлекс, получаемый в результате зеркального отражения от поверхности. Характер измерения интенсивности этого рефлекса рассмотрен ниже. Иногда используют и рефлексы, являющиеся следствием дифракции.

Наблюдение за интенсивностью рефлексов позволяет контролировать не только структуру поверхности роста, но и

шероховатость поверхности, длину поверхностной диффузии атомов, скорость роста.

Для регистрации осцилляции и автоматизации процесса выращивания многослойных структур с заданным количеством монослоев используется дополнительный блок регистрации.

Для МЛЭ характерны большие отклонения от равновесия в системе «газовая фаза – поверхность слоя (подложка)». На рисунке условно показан рост эпитаксиального слоя. Если диффузионная длина абсорбированных адатомов оказывается меньше расстояния между ступенями, то встраивание происходит на поверхности террас; в этом случае шероховатость поверхности меняется циклически. В следствие этого циклически меняется и интенсивность отраженного электронного луча, возникают осцилляции интенсивности, период которых соответствует времени роста одного монослоя. (рис. 5.2)

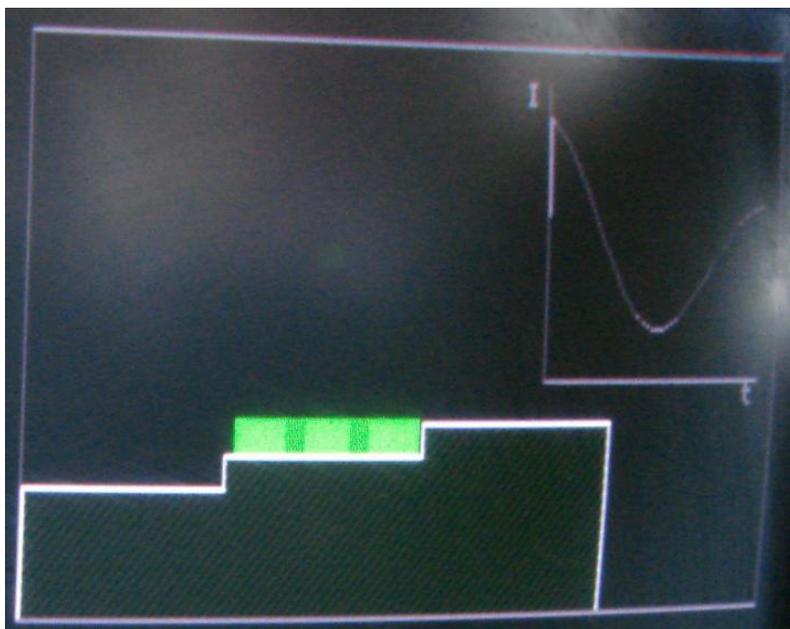


Рис. 5.2. Зависимость периода осцилляции от времени роста слоев

Если условия роста не изменяются, то происходит затухание осцилляции.

Затухание осцилляции связано:

1) с изменением плотности ступеней в процессе эпитаксии; ширина террас приближается к значению, равному диффузионной длине адатомов на поверхности роста;

2) с нарушением синхронности процессов в различных частях той области поверхности, на которую падает электронный луч, т.е. той области, которая определяет интенсивность отраженного луча (рис. 5.3).

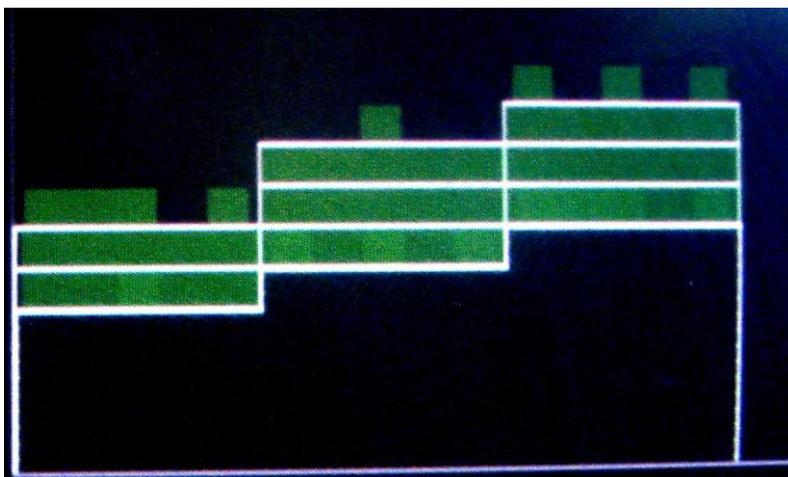


Рис. 5.3. Послойной рост на ступенях

В каждый момент в области «пятна» электронного луча находится большое число террас с различными условиями отражения для каждой террасы. В результате интенсивность осцилляции уменьшается до некоторого среднего значения.

Интенсивность осцилляции можно восстановить путем прерывания роста и упорядочения поверхности (нагреванием при определенной температуре и давлении паров компонентов). Например при росте GaAs прерывают рост на одну - две секунды и происходит стабилизация поверхности в потоке As.

Влияния диффузионной длины адатомов на поверхности роста на характер осцилляции можно проследить по изменению характера осцилляции при изменении температуры роста. При увеличении температуры роста: увеличивается диффузионная длина адатома; быстрее устанавливается соответствие между диффузионной длиной адатома и шириной террас (плотностью ступеней).

Изменение интенсивности потоков исходных компонентов растущего слоя приводит к изменению скорости роста, что также влияет на характер осцилляции. Скорость роста оказывает сложное влияние на изменение характера осцилляции:

- скорость роста определяет время роста монослоя, т.е. определяет период осцилляции (чем больше скорость роста, тем меньше осцилляция);

- увеличение скорости роста приводит к увеличению шероховатости поверхности и, следовательно, к падению среднего уровня интенсивности осцилляции;

- изменение скорости роста и изменение потоков исходных компонентов приводит к изменению диффузионной длины адатомов на поверхности и, следовательно, к изменению характера затухания осцилляции.

В целом можно сказать, что осцилляция является опосредованной характеристикой скорости роста слоев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методы диагностики, рассмотренные в данном пособии, составляют важную часть существующих методов контроля и диагностики. Данное пособие является дополнением к ранее изданному пособию [8]. При выборе материала мы стремились использовать хорошо иллюстрированные публикации, в которых наглядно представлены физические процессы, лежащие в основе методов диагностики, и содержится достаточно детальное описание приборов и установок, реализующих эти методы. Это касается в наибольшей степени методов Оже-спектроскопии и зондовых методов диагностики (СЗМ и АСМ). Такой подход соответствует целям и задачам подготовки специалистов по направлениям 210.100.62 «Электроника и микроэлектроника», профиль «Электронное машиностроение» и 28.03.02 «Наноинженерия», профиль «Инженерные нанотехнологии в приборостроении». В пособие не включены контрольные вопросы и задания по представленным материалам. Они содержатся в учебно-методических комплексах по изучаемым дисциплинам.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии [Текст] / В.Л. Миронов. – Москва: Техносфера, 2004. – 250 с.
2. Бинниг, Г. Сканирующая туннельная микроскопия – от рождения к юности – Нобелевские лекции по физике [Текст] / Г. Бинниг, Г. Рорер. – Москва: Научная книга, 1996. – 180 с.
3. Неволин В.К. Основы туннельно-зондовой нанотехнологии [Текст] / В. К. Неволин. – Москва: Техносфера, 2000. – 210 с.
4. Пул-мл Ч. Нанотехнологии [Текст] / Ч. Пул-мл, Ф. М. Оуенс. – Москва: Техносфера, 2006. – 240 с.
5. Пилипенко В.А. Физические измерения в микроэлектронике [Текст] / В.А. Пилипенко, В.Н. Пономарь, В.А., Горущко, А.А. Солонинко. – Минск: БГУ, 2003. – 171 с.
6. Николичев Д.Е. Химический анализ твердотельных гетеронаносистем методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [Текст]: Учебное пособие / Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, С.И. Сурудин. – Н. Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета, 2014. – 73 с.
7. Николичев Д.Е. Исследование состава самоорганизованных нанокластеров $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ методом сканирующей Оже-спектроскопии [Текст] : дис. ... канд. техн. наук: 01.04.10: защищена: 08.04.2009 / Николичев Дмитрий Евгеньевич. – Нижний Новгород, 2009. – 139 с.
8. Методы исследования полупроводниковых гетероструктур: учеб. пособие [Текст] / М.А. Номан, К.С. Хорьков, П.Ю. Шагин. – Владимир: Изд-во ВолГУ, 2014. – 80 с.
9. Федоров А.В. Специальные методы измерения физических величин: учебное пособие [Текст] / А.В. Федоров, А.В. Баранов, А.П. Литвин, С.А. Черевков. – СПб: НИУ ИТМО, 2014. – 127с.
10. Benedetti, A. FEGTEM analysis of the effects of Ge segregation and germane flux on the Ge profile across nm-scale

layers, grown by both MBE and CVD / A. Benedetti, D.J. Norris et al // *Microscopy of Semiconducting Materials: Proc. Int. Conf.*, Cambridge, UK, 31 March – 3 April. 2003. – P. 151-154

11. Kirmse, H. (Si,Ge) islands on Si: A TEM study of growth –correlated structural and chemical properties / H. Kirmse, R. Schneider et al. // *Microscopy of Semiconducting Materials: Proc. Int. Conf.*, Cambridge, UK, 31 March – 3 April. 2003. – P. 115-118.

12. Liao, X.Z. Alloying, elemental enrichment, and interdiffusion during the growth of Ge(Si)/Si(001) quantum dots / X.Z. Liao et al. // *Phys. Rev. B.* –2002. – Vol.65. – P. 153306.

13. Walter, T. Electron energy loss spectroscopic profiling of semiconductor hetero- and nanostructures: theory, implementation, applications / T. Walter // *Microscopy of Semiconducting Materials: Proc. Int. Conf.*, Cambridge, UK, 31 March – 3 April. 2003. – P. 27-32.

14. Bando, M.Y. Structure and compositional analysis of nanotubes and ceramics by a new 300 kV energy filtered FEGTEM / M.Y. Bando, D. Goldberg et al. // *Microscopy of Semiconducting Materials: Proc. Int. Conf.*, Cambridge, UK, 31 March – 3 April. 2003. – P. 83-90.

15. Floyd, M. Nanometer-scale composition measurements of Ge/Si(100) islands / M. Floyd et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 82, N9. – P. 1473.

16. Yates, T.J.V. 3D analysis of semiconductor structures using STEM tomography/ T.J.V. Yates et al. // *Microscopy of Semiconducting Materials: Proc. Int. Conf.*, Cambridge, UK, 31 March – 3 April. 2003. – P. 541-544.

17. Esche, M. NanoESCA: a novel energy filter for imaging X-ray photoemission spectroscopy / M.Esche et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2005. – Vol. 17. – P. 1329.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ДИАГНОСТИКА СОСТАВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР	4
1.1. Просвечивающая электронная микроскопия	4
1.2. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия	6
1.3. Спектроскопия электронных потерь	9
1.4. Томография в просвечивающем электронном микроскопе	12
1.5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с нанозондом (наноЭСХА)	13
1.6. Статическая вторичная ионная масс- спектроскопия	15
1.7. Ближнепольная сканирующая оптическая микроскопия	16
2. МЕТОД ЭЛЕКТРОННОЙ ОЖЕ- СПЕКТРОСКОПИИ	19
2.1. Физические основы метода Оже-электронной спектроскопии	19
2.2. Аппаратура и методика измерений Оже-спектра	36
2.3. Методика подготовки образцов	40
2.4. Качественный и количественный анализ	42
2.5. Описание экспериментальной установки	49
2.6. Растровая Оже-электронная спектроскопия	55
2.7. Применение Оже-спектроскопии	57

3. МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ НАНОСТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СЗМ И АСМ	58
3.1. Принципы работы сканирующих зондовых микроскопов	60
3.2. Сканирующие элементы (сканеры) зондовых микроскопов	63
3.3. Сканирующая туннельная микроскопия	67
3.4. Атомно-силовая микроскопия	73
3.5 Контактная атомно-силовая микроскопия	79
3.6. Наномодификация поверхности с помощью СЗМ	85
4. БЛИЖНЕПОЛЬНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ	86
5. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ В УСТАНОВКАХ МОЛЕКУЛЯРНО - ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ	89
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	98
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	99

Учебное издание

Акулинин Станислав Алексеевич
Проскурина Ирина Станиславовна
Наролина Татьяна Станиславовна

ДИАГНОСТИКА НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОСТРУКТУР

В авторской редакции

Компьютерный набор И.С. Проскурина

Подписано к изданию 08.12.2017.

Объем 2,3 Мб.

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