



Министерство образования и науки Российской Федерации



Государственная корпорация  
«Российская корпорация нанотехнологий»



Томский государственный университет  
систем управления и радиоэлектроники

**С.В. Смирнов**

# МЕТОДЫ И ОБОРУДОВАНИЕ КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР И НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ МОНОЛИТНЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ

Учебное пособие

Томск  
2010

**Смирнов С.В.**

Методы и оборудование контроля параметров технологических процессов производства наногетероструктур и наногетероструктурных монокристаллических интегральных схем : учеб. пособие / С.В. Смирнов. – Изд-во Томск. гос. ун-та систем упр. и радиоэлектроники. – Томск, 2010. – 115 с. : ил.

Изложены описания основных современных методов исследования и диагностического оборудования для контроля параметров технологических процессов производства наногетероструктур и наногетероструктурных монокристаллических интегральных схем. Раскрыты возможности этих методов. Показано, каким образом совместное использование нескольких методов позволяет получить достоверную информацию о физических свойствах исследуемых структур.

Для слушателей программы переподготовки в области промышленного производства наногетероструктурных монокристаллических интегральных схем СВЧ-диапазона и дискретных полупроводниковых приборов, а также для студентов специальностей 210104 «Микроэлектроника и твердотельная электроника» и 210600 «Нанотехнология».

© С.В. Смирнов, 2010  
© Томск. гос. ун-т систем упр.  
и радиоэлектроники, 2010

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Предисловие.....</b>	<b>4</b>
<b>1. Методы оптической инфракрасной спектроскопии .....</b>	<b>5</b>
1.1. Инфракрасная спектроскопия .....	5
1.2. Устройство Фурье-спектрометров .....	9
1.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния .....	12
<b>2. Лазерная эллипсометрия.....</b>	<b>23</b>
2.1. Эллипсометрические методы исследования оптических свойств структур «диэлектрик-полупроводник» .....	23
2.2. Методика измерений эллипсометрических параметров.....	25
2.3. Применение эллипсометрии в научных исследованиях и в технологиях .....	31
<b>3. Дифракция медленных электронов .....</b>	<b>40</b>
<b>4. Масс-спектрометрия вторичных ионов .....</b>	<b>45</b>
4.1. Физические основы.....	45
4.2. Аппаратная реализация .....	47
4.3. Основные характеристики и область применения масс-спектрологии вторичных ионов.....	49
<b>5. Электронная оже-спектроскопия .....</b>	<b>52</b>
5.1. Физические основы.....	52
5.2. Аппаратная реализация .....	55
5.3. Основные характеристики и области применения оже-спектроскопии .....	59
<b>6. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия .....</b>	<b>61</b>
6.1. Физические основы.....	61
6.2. Картирование поверхности – определение распределения компонентов .....	65
6.3. Распылительное профилирование .....	66
<b>7. Электронная микроскопия .....</b>	<b>67</b>
7.1. Растровая электронная микроскопия .....	67
7.2. Просвечивающая электронная микроскопия.....	76
7.3. Электронные эмиссионные микроскопы .....	79
7.4. Рентгеноспектральный анализ .....	82
<b>8. Сканирующая зондовая микроскопия .....</b>	<b>91</b>
8.1. Принцип действия силового туннельного микроскопа .....	92
8.2. Измерение вольт-амперных характеристик туннельного контакта.....	96
8.3. Туннельная спектроскопия .....	97
8.3.1. Вольт-амперная характеристика контакта «металл-металл» .....	98
8.3.2. Вольт-амперная характеристика контакта «металл-полупроводник» .....	98
8.4. Измерение локальной работы выхода в сканирующем туннельном микроскопе .....	99
8.5. Атомно-силовой микроскоп.....	100
8.6. Исследование топологии интегральных микросхем методами сканирующей зондовой микроскопии.....	105
8.7. Атомно-силовая микроскопия в задачах проектирования приборов микро- и нанoeлектроники .....	109
<b>Список литературы .....</b>	<b>113</b>
<b>Приложение. Вопросы для самотестирования.....</b>	<b>114</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие подготовлено в рамках выполнения проекта Государственной корпорации «Роснано» «Разработка и апробация программы опережающей профессиональной переподготовки и учебно-методического комплекса (УМК), ориентированных на инвестиционные проекты ГК «Роснано» в области производства конкурентоспособной продукции нанoeлектроники на основе наногетероструктурных монокристаллических интегральных схем СВЧ-диапазона длин волн и дискретных полупроводниковых приборов». Пособие предназначено для слушателей программы переподготовки, ориентированных на формирование компетенций в области новых технологий создания кремниевых интегральных схем в промышленности в настоящее время. Целью изучения дисциплины является освоение специалистами методов исследования параметров технологических процессов наногетероструктур и ознакомление с принципом работы, устройством и техническими возможностями современного контрольно-испытательного оборудования.

В результате изучения дисциплины специалисты должны:

- иметь представление о современном состоянии методов контроля параметров технологических процессов;
- знать основные физические принципы, положенные в основу того или иного метода и устройства для его осуществления;
- уметь правильно выбрать метод для контроля отдельных технологических операций;
- получить практические навыки работы с современным контрольно-измерительным оборудованием.

Изучение дисциплины «Методы и оборудование контроля параметров технологических процессов наногетероструктур» базируется на материале дисциплин «Физика», «Химия», «Физика твердого тела» и представляет собой базу для дисциплин общепрофессионального цикла, таких как «Твердотельная электроника», «Процессы микро- и нанотехнологии» и ряда других дисциплин, связанных с технологией, проектированием и конструированием изделий электронной техники и интегральных микросхем.

Общий объем аудиторных занятий составляет 4 час, общий объем самостоятельной работы – 4 час. Слушателям рекомендуется в процессе переподготовки по мере освоения учебного модуля пройти самоконтроль по вопросам, сформулированным в приложении к данному пособию.

д-р техн. наук Смирнов С.В.

# 1. МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

## 1.1. Инфракрасная спектроскопия

Среди разнообразных методов изучения строения неорганических материалов видное место занимают методы спектрального анализа по электронным и колебательным спектрам. Каждое соединение имеет специфический колебательный спектр, непосредственно связанный с его внутренним строением. Это дает возможность исследовать строение и свойства многоатомных молекул и проводить по колебательным спектрам качественный и количественный анализы веществ и смесей.

Существует два вида колебательных спектров: спектры комбинационного рассеяния света (КРС) и инфракрасные спектры поглощения и отражения. В результате электронных переходов между соответствующими энергетическими уровнями при поглощении или испускании определенного кванта излучения появляются спектры. Молекулярная спектроскопия изучает спектральный состав излучения, получающегося в результате поглощения, испускания или рассеяния электромагнитного излучения веществом. Во всех случаях молекулярный спектр является результатом квантовых переходов между различными энергетическими состояниями молекул и содержит информацию об их строении.

При поглощении света молекулы вещества участвуют в трех типах возбуждения, или переходов – электронных, колебательных и вращательных. Если связывающий (или не связывающий) электрон в молекуле переходит под действием излучения из основного состояния на незанятую молекулярную орбиталь с более высокой энергией, то этот переход характеризуется изменением электронного состояния молекулы. Электронным переходам соответствуют относительно высокие энергии и частоты (от 209 до 627 кДж/моль). Для такого возбуждения электронов необходимо использовать излучение в видимой и ультрафиолетовой частях спектра (табл. 1.1).

Атомы, образующие химические соединения, находятся в непрерывном колебательном движении, которое характеризуется определенными направлениями, частотами и амплитудами смещений ядер из равновесного положения.

Абсорбционная спектроскопия основана на способности вещества к избирательному поглощению. Чтобы определить, какие именно кванты поглощаются веществом и какова величина их поглощения, через вещество пропускают электромагнитное излучение источника, имеющего непрерывный спектр испускания, а затем прошедший поток раскладывают в спектральном приборе по длинам волн и исследуют его спектральный состав. Аналогичным образом изучают рассеянное веществом излучение. Спектры поглощения используются для исследования строения химических соединений, изучения межмолекулярных взаимодействий, химических равновесий и кинетики химических реакций, качественного и количественного анализа молекулярного

состава природных и синтетических веществ, многокомпонентных смесей, контроля степени очистки, идентификации индивидуальных соединений. Согласно квантовой теории изменение энергии молекулы при поглощении (или испускании) определяется формулой

$$E' - E = h\nu = hc/\lambda = h\bar{\nu}, \quad (1.1)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $\nu$  – частота;  $E$  – энергия молекулы в нижнем (например, основном) состоянии;  $E'$  – энергия верхнего состояния;  $c$  – скорость распространения электромагнитного излучения в вакууме (скорость света);  $\lambda$  – длина волны, т.е. путь, проходимый волной за время полного периода колебаний;  $\bar{\nu}$  – волновое число, определяемое числом длин волн, укладывающихся на отрезке единичной длины ( $1/\lambda$ ,  $\text{см}^{-1}$ ,  $\text{м}^{-1}$ ).

Таблица 1.1

Сравнение характеристик различных методов молекулярной спектроскопии

Характеристики	ИК-спектроскопия, Фурье-спектроскопия	Спектроскопия энергетических потерь электронов	Спектроскопия КРС	Спектроскопия усиленного поверхностью КРС
Область спектра ( $\text{см}^{-1}$ )	30–4000	100–4000	10–4000	50–4000
Разрешение ( $\text{см}^{-1}$ )	0,1–10	30–100	1–10	1–10
Чувствительность	0,01 монослоя	0,01 монослоя	0,1 монослоя	0,01 монослоя
Правила отбора	Известны	Известны	Оценочные	Частично известны
Образец	Любой	Гладкий	Любой	Шероховатый
Условия	Различные	Вакуум	Нет ограничений	Нет ограничений

Весь спектр электромагнитного излучения охватывает широкий диапазон частот от длинных радиоволн до жесткого  $\gamma$ -излучения. Молекулярная спектроскопия пользуется сравнительно небольшой его частью (см. табл. 1.1).

В зависимости от того, в какой области располагается спектр, его называют ультрафиолетовым, видимым, инфракрасным (ИК) или микроволновым. Спектры в первых трех областях называют оптическими. Их объединяют общие и экспериментальные методы получения.

Колебания атомов в соединениях могут быть валентные и деформационные. Валентным колебаниям соответствует изменение длин связей (рис. 1.1, а). Деформационные колебания происходят перпендикулярно связям с изменением валентных углов, при этом длина связей не меняется (рис. 1.1, б).

При колебаниях сохраняется положение центра масс молекулы, что исключает ее поступательное движение, и не происходит вращательное движение.

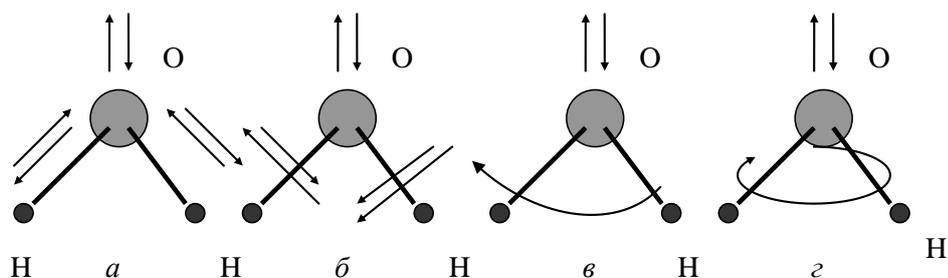


Рис. 1.1. Колебания молекулы воды: *a* – валентные; *б* – деформационные; *в, г* – вращательные

При совпадении частот колебательного движения атомов в молекулах и электромагнитных колебаний внешнего источника излучения наблюдается резонансное поглощение энергии, в результате которого молекула переходит с нижнего (основного) колебательного уровня на один из возбужденных. Колебательным переходам соответствуют меньшие энергии и частоты по сравнению с электронными, поэтому для перевода молекулы в возбужденные колебательные состояния необходимо излучение в более длинноволновой, инфракрасной области спектра.

Кроме колебаний, молекулы могут принимать участие во вращательном движении (в жидкостях и, тем более, в твердых телах вращательное движение заторможено и выступает в виде вибраций, т.е. маятниковых движений). Вращательные переходы имеют место при поглощении еще меньших энергий, чем это характерно для колебательных переходов. В чистом виде они наблюдаются только в микроволновой и радиочастотной областях спектра.

Твердые образцы могут готовиться для исследования ИК-спектров различными способами. В электронике это монокристаллические и тонкопленочные материалы. Материалы с большим коэффициентом поглощения ИК-излучения исследуются методом отражения. Для этого исследуемая поверхность образца подвергается шлифовке и полировке. Однако в последнее время при исследованиях в ближней ИК-области начали применять технику диффузного отражения.

Тонкие пленки, полученные методами распыления или осаждения, наносят на полированные подложки. В зависимости от материала подложки исследования проводят или методом пропускания на прозрачных для ИК-излучения подложках и пленках, или методом отражения на сильно поглощающих ИК-излучение пленках и подложках. Кроме того, твердые образцы могут быть получены путем прессования порошка исследуемого материала с порошком KBr или другими наполнителями.

Отдельно следует рассмотреть метод исследования поверхности твердых тел, получивший название «нарушенного полного внутреннего отражения» (НПВО). Метод был разработан в начале 70-х годов прошлого века одновременно Фаренфортом и Харриком. Предложенный ими метод основан на

использовании как однократного отражения для получения спектров массивных сильнопоглощающих образцов, так и многократного нарушенного полного отражения для исследования поверхностных соединений и тонких пленок.

Степень взаимодействия электромагнитной волны с образцом можно рассчитать из уравнений Френкеля, однако на практике пользуются упрощенными соотношениями. Так, на основе приближения малости ( $\sim 10\%$ ) поглощения  $A$  величину коэффициента отражения  $R$  можно оценить следующим образом:

$$R = 1 - \alpha d_{\text{эфф}}, \quad (1.2)$$

где  $d_{\text{эфф}}$  – эффективная толщина слоя образца, равная  $A/\alpha$ ;  $\alpha$  – бугеровский показатель поглощения. Для многократного отражения ( $N$  – число отражений)

$$R^N = (1 - \alpha d_{\text{эфф}})^N \quad (1.3)$$

или с учетом  $\alpha d_{\text{эфф}} \ll 1$

$$R^N = 1 - N\alpha d_{\text{эфф}}. \quad (1.4)$$

Эффективная толщина характеризует степень взаимодействия излучения с образцом и равна действительной (геометрической) толщине  $d$  слоя вещества, которая требуется, чтобы получить в спектре обычного пропускания такое же поглощение.

Спектры НПВО снимают на стандартных ИК-спектрометрах, снабженных специальной приставкой. Приставка, как правило, включает в себя две системы зеркал, держатель образца и сильно преломляющий кристалл определенного размера и формы (рис. 1.2). Последний называется элементом НПВО и выполняется из такого материала, чтобы на границе раздела «кристалл – анализируемое вещество» имело место полное внутреннее отражение. В большинстве случаев кристалл контактирует с веществом. Для изготовления элементов НПВО для ИК-области более предпочтительны монокристаллы, например, кремния ( $n=3,5$ ) и германия ( $n=4$ ).

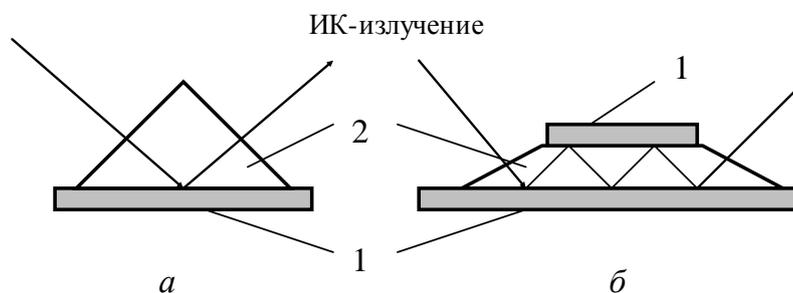


Рис. 1.2. Схема измерения спектров нарушенного полного отражения: а – однократного; б – многократного; 1 – образец; 2 – элемент НПВО

В качестве примера применения метода ИК-спектроскопии для исследования молекулярной структуры диэлектрических пленок рассмотрим спектры системы Si-SiO<sub>2</sub> (рис. 1.3).

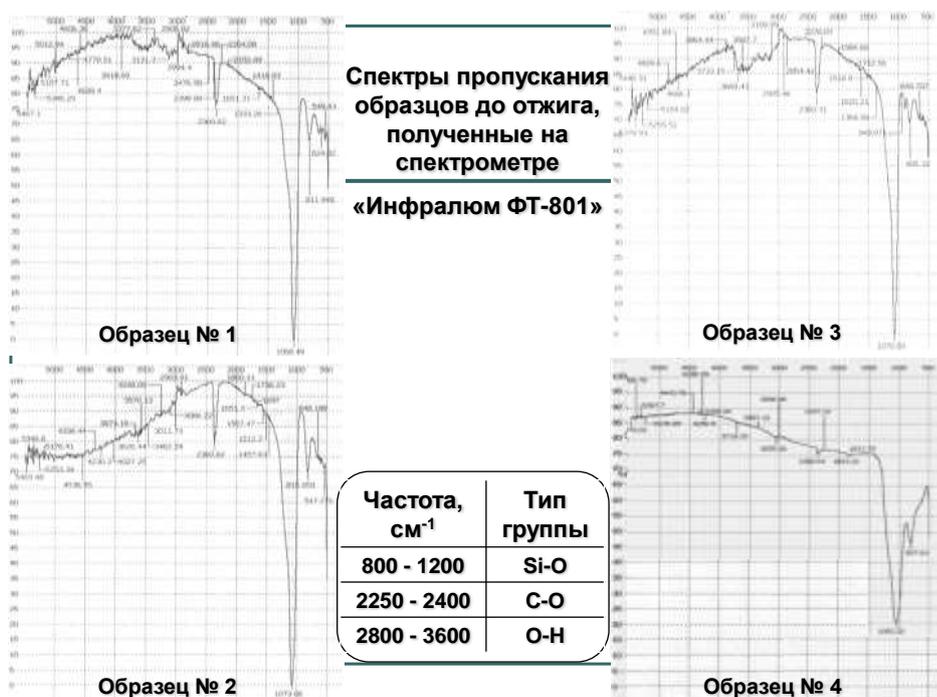


Рис. 1.3. Характерные спектры пропускания тонких пленок SiO<sub>2</sub> на кремниевой подложке

Пленки наносились путем разложения тетраэтоксисилана в плазме высокочастотного разряда. В спектре наблюдается ряд полос поглощения. Наиболее сильные полосы наблюдаются при 465 см<sup>-1</sup>, 812 см<sup>-1</sup> и 1090 см<sup>-1</sup>. Все указанные полосы поглощения принадлежат к фундаментальным колебаниям групп Si-O в SiO<sub>2</sub>. Более детальные исследования спектра ИК-поглощения позволяют выявить структурные особенности тонких пленок в зависимости от их толщины и способа получения.

## 1.2. Устройство Фурье-спектрометров

В настоящее время наибольшее распространение при контроле технологических параметров тонких пленок и гетероструктур получили Фурье-спектрометры. На рис. 1.4 показан внешний вид современного Фурье-спектрометра. Прибор представляет собой интерферометр, на выходе которого при линейном изменении разности оптического хода происходит модуляция светового потока с частотой, пропорциональной волновым числам или частотам электромагнитного излучения, т.е. происходит селективная частотная модуляция. Спектральный состав излучения определяется с помощью обратного преобразования Фурье.



Рис. 1.4. Фурье-спектрометр Infracum FT-801

Фурье-спектрометр состоит из источника излучения 1, входной диафрагмы 2, объектива коллиматора 3, селективного модулятора 4, 5, 6, 13, выходного коллиматора 8, выходной диафрагмы 9, приемника 10, усилителя 11 и индикатора 12 (рис. 1.5). Селективный модулятор представляет собой интерферометр, в котором световой поток разделяется светоделителем 4 и направляется на зеркала 5 и 13. Интерферирующие пучки собираются соединительным устройством 7 и направляются на объектив 8. Частотная модуляция осуществляется линейным перемещением одного из зеркал 5 с помощью подвижного устройства 6. Это перемещение, пропорциональное изменению разности хода, передается на индикаторное устройство 12, где строится зависимость интенсивности излучения от разности хода, т.е. фиксируется интерферограмма. Далее находится спектр путем гармонического анализа интерферограммы, т.е. разложения ее на частотные составляющие путем обратного преобразования Фурье. Это осуществляется с помощью ЭВМ.

В спектрометре Infracum-801 в интерферометре используется отражатель типа «кошачий глаз», который представляет собой двухзеркальные афокальные системы (рис. 1.6). Параллельные пучки лучей от светоделителя 1, отражаясь от вогнутых зеркал 4 и 6, фокусируются соответственно на малых зеркалах 3 и 5 и после второго отражения от вогнутых зеркал плоского зеркала 2 возвращаются по прежним направлениям на светоделитель. При правильном выборе параметров отражателей разность хода интерферирующих пучков не зависит от их наклона к осям отражателей. В этом интерферометре также удается исключить постоянную составляющую потока излучения.

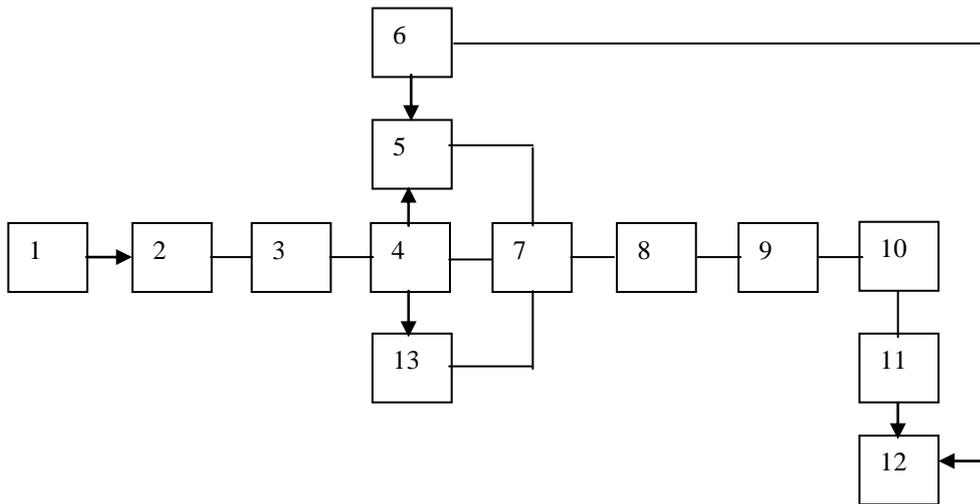


Рис. 1.5. Структурная схема Фурье-спектрометра на основе интерферометра Майкельсона

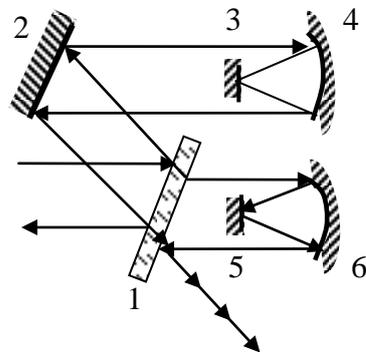


Рис. 1.6. Принципиальная схема отражателя типа «кошачий глаз»

Фурье-спектроскопия находит широкое применение для изучения примесей в полупроводниковых материалах, например количественного анализа углерода и кислорода в монокристаллах кремния. Величины пиков спектра пропорциональны концентрации соответствующих примесей (рис. 1.7). На практике на эти пики накладываются составляющие спектра поглощения решетки, вследствие чего необходимо выделять соответствующие сигналы. Поэтому в случаях, когда концентрации углерода и кислорода меньше предельно обнаружимых, применяется метод, основанный на использовании эталонных образцов той же толщины, что и у исследуемых. При использовании метода Фурье-спектроскопии применяется эталонный образец с заданными параметрами. Для повышения чувствительности обнаружения примесей желательно увеличивать толщину образцов. Однако при этом увеличивается составляющая спектра, обусловленная поглощением кристаллической решетки, и интенсивность примесного пика уменьшается.

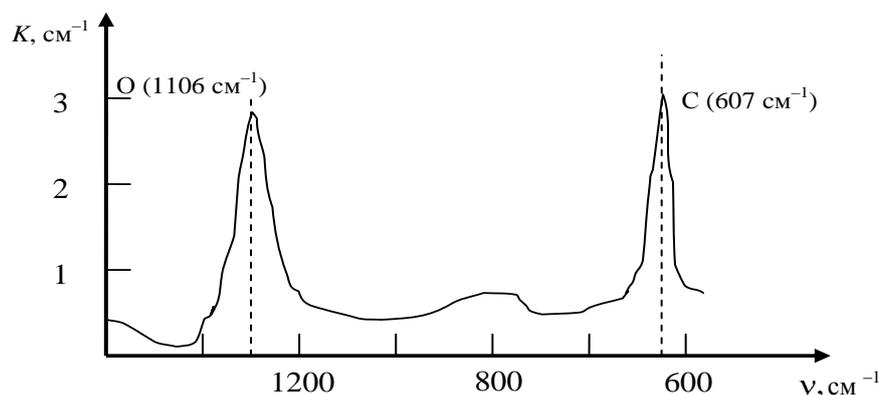


Рис. 1.7. Спектр поглощения для монокристалла кремния (при 300 К)

Во многих случаях измерения проводятся при толщине пластины, равной 2 мм. Для пластины толщиной 400 мкм при измерениях возникает интерференция. Однако посредством преобразования Фурье можно исключить эту интерференционную составляющую. Чувствительность Фурье-спектрометра при измерениях при комнатной температуре равна  $10^{16} \text{ см}^{-3}$  для кислорода и  $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  – для углерода. При охлаждении пластины до температуры жидкого азота можно повысить чувствительность до  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  для кислорода и до  $4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  – для углерода. Путем измерений значений составляющих в форме узких выбросов на интерферограмме, полученной с использованием отраженного от образца излучения, можно определить с высокой точностью толщину пластины. Таким образом, Фурье-спектрометр может быть использован в качестве прибора для измерения толщины.

### 1.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (в иностранной литературе обозначается термином «рамановская спектроскопия») – раздел оптической спектроскопии, изучающий взаимодействие монохроматического излучения с веществом, сопровождающееся изменением энергии рассеянного излучения по сравнению с энергией падающего на объект (возбуждающего) излучения. Комбинационное рассеяние (КР) обусловлено неупругими столкновениями фотонов с молекулами (или ионами), в ходе которых они обмениваются энергией. Комбинационное рассеяние света (КРС) – рассеяние в газах, жидкостях и кристаллах, сопровождающееся заметным изменением частоты. В отличие от рэлеевского рассеяния света, при КРС в спектре рассеянного излучения наблюдаются спектральные линии, отсутствующие в линейчатом спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появляющихся линий (называемых комбинационными линиями или спутниками)

определяется молекулярным строением вещества. КРС было открыто Г.С. Ландсбергом и Л.И. Мандельштамом в 1928 г. при исследовании рассеяния света в кристаллах и одновременно Ч.В. Раманом и К.С. Кришнаном при исследовании рассеяния света в жидкостях.

Л.И. Мандельштам и Г.С. Ландсберг пришли к своему открытию в поисках смещения частоты рассеянного света под влиянием модуляции падающей на вещество световой волны собственными частотами колебаний кристаллической решётки. Ч.В. Раман исходил из поиска оптического аналога явления Комптона. В зарубежной литературе комбинационное рассеяние света обычно называют эффектом Рамана.

*Первооткрыватели эффекта комбинационного (рамановского) рассеяния света*



*Ч. В. Раман*



*К. С. Кришнан*



*Г. С. Ландсберг*



*Л. И. Мандельштам*

Спектроскопия комбинационного рассеяния широко используется в разных областях науки и техники как аналитический метод. Спектры комбинационного рассеяния позволяют судить о структуре и фазовом составе объекта, не повреждая исследуемый образец.

Спектры КРС каждого соединения настолько специфичны, что могут служить для идентификации этого соединения и обнаружения его в смесях. Качественный и количественный анализ по спектрам КРС широко применяются в аналитической практике, особенно при анализе смесей углеводов. Спектры комбинационного рассеяния весьма эффективны для идентификации самых разнообразных продуктов и материалов как органической, так и неорганической природы. Комбинационное рассеяние света в кристаллах обладает некоторыми особенностями. Колебания атомов в кристалле можно отождествить с газом фононов, а КРС в кристаллах рассматривать как рассеяние на фононах. Другие квазичастицы кристалла (поляритоны, магноны и др.) также можно изучать методами КРС.

Спектры комбинационного рассеяния являются одним из случаев молекулярных спектров, в которых проявляется наноструктура вещества – строение и состав образующих его молекул. Изучение КРС позволяет получать информацию о динамике вещества на наномасштабном уровне (например, о скоростях релаксационных процессов).

При прохождении света через вещество рассеяние света отмечается на неоднородностях среды. Рассеяние становится существенным, когда эти неоднородности по своим размерам приближаются к длине волны падающего света. Одним из видов неоднородностей в чистом веществе могут быть флуктуации плотности, возникающие вследствие теплового движения молекул. Рассеяние, происходящее на флуктуациях плотности, называется молекулярным или рэлеевским. Рэлеевское рассеяние происходит без изменения частоты рассеянного света (по сравнению с падающим). Сущность же комбинационного рассеяния состоит в появлении в спектре рассеянного света новых линий с частотами, являющимися комбинациями частот падающего излучения и собственных частот молекулы (колебательных и вращательных). Современная квантово-механическая теория комбинационного рассеяния позволяет объяснить основные экспериментальные факты. Вместе с тем наиболее общие закономерности могут быть получены на основе использования классической электродинамики, привлекая квантовые представления лишь в тех случаях, когда без них невозможно обойтись. Будем рассматривать взаимодействие фотонов с атомами (и сами фотоны), используя классическую электродинамику, а состояния атомов описывать с помощью квантово-механических представлений.

При прохождении электромагнитной волны в веществе индуцируется дипольный момент за счет смещения электронов в поле волны от положения равновесия. Соответственно у каждой частицы появляется дипольный момент

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}, \quad (1.5)$$

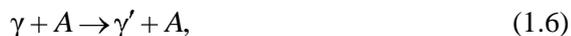
где  $\alpha$  – поляризуемость частицы.

Переменное поле световой волны приводит к вынужденным колебаниям дипольного момента  $\vec{p}$  с частотой падающего излучения  $\omega_{\text{ОВ}}$ , т. е. частицы среды превращаются в колеблющиеся элементарные диполи. Эти диполи испускают вторичные электромагнитные волны той же частоты  $\omega_{\text{ОВ}}$ , обуславливающие при оптических неоднородностях (например, из-за флуктуаций плотности молекул) рассеяние света. Именно этот процесс, происходящий без изменения частоты рассеянного света, и называется рэлеевским рассеянием.

Будем считать, что интенсивность падающего света мала, и поэтому будем рассматривать только линейные по интенсивности процессы. Необходимо также отметить, что в общем случае молекулы могут обладать анизотропией. В этом случае индуцированный дипольный момент  $\vec{p}$  не будет совпадать по направлению с вектором напряжённости электромагнитного поля световой волны  $\vec{E}$ . Поэтому, вообще говоря, поляризуемость является тензорной величиной  $\alpha = \alpha_{ik}$ . Но в дальнейших рассуждениях для простоты будем полагать  $\alpha$  скалярной величиной.

Комбинационное рассеяние света возникает вследствие того, что движение электронов в молекуле связано с колебаниями ядер. Взаимное расположение ядер определяет поле, в котором находится электронное облако. Способность электронного облака деформироваться под действием электрического поля электромагнитной волны зависит от конфигурации ядер в данный момент и в случае внутримолекулярных колебаний изменяется с их частотой. И наоборот, при деформации электронного облака могут возникнуть колебания ядерного остова молекулы.

Сам процесс комбинационного рассеяния можно представить себе как «реакцию» взаимодействия фотона с молекулой:



в которой внутренняя энергия молекулы  $A$  увеличивается:  $E_A \rightarrow E_{A'} = E_A + \Delta E$ , а энергия фотона, соответственно, уменьшается:  $\hbar\omega \rightarrow \hbar\omega' + \Delta E$ . Возможен также процесс



в котором молекула, находившаяся в возбужденном состоянии, переходит в состояние с меньшей энергией, а энергия фотона растет:  $\omega + E' = \hbar\omega' + E$ . Т. е. в спектре рассеянного света кроме частоты основного излучения появляются новые компоненты. Эти новые частоты в спектре рассеяния (которые зависят от строения молекулы) и называются спектром комбинационного рассеяния. Процесс, соответствующий «реакции» (1.6), дает линии «стоксова» рассеяния, а соответствующий «реакции» (1.7) – «антистоксова» рассеяния.

Иначе говоря, комбинационное рассеяние света является процессом неупругого рассеяния фотонов, при этом происходит изменение внутреннего состояния молекулы. Молекула переходит из одного энергетического состояния  $E$  (описываемого квантовыми числами  $n, v, j$  – электронным, колебательным и вращательным соответственно) в другое  $E'$ . В стандартной постановке эксперимента по наблюдению КРС исследуемое вещество облучается частотой, на которой оно не поглощает излучение, т.е. квант света недостаточно велик, чтобы перевести молекулу в возбужденное электронное состояние. Однако взаимодействие такого кванта приводит к возмущению электронной оболочки молекулы, которая перестраивается, приводя к изменению колебательного состояния ядерного скелета. При этом молекула переходит в новое колебательное состояние  $v'$ , расположенное выше (например, из  $v = 0$  в  $v' = 1$ ) или ниже исходного  $v$  (например, из  $v = 1$  в  $v' = 0$ ). Схематическое изображение переходов при комбинационном рассеянии света приведено на рис. 1.8.

Вероятность  $w$  КРС (а следовательно, интенсивность линий КРС) зависит от интенсивностей возбуждающего  $I_{\text{ВОВ}}$  и рассеянного  $I$  излучения:  $w = aI_{\text{ВОВ}}(b + J)$ , где  $a$  и  $b$  – некоторые постоянные; при возбуждении КРС обычными источниками света (например, ртутной лампой) второй член мал и им можно пренебречь. Интенсивность линий КРС в большинстве случаев весьма мала, причём при обычных температурах интенсивность антистоксовых

линий  $I_{\text{актВ}}$ , как правило, значительно меньше интенсивности стоксовых линий  $I_{\text{стВ}}$  (рис. 1.9).

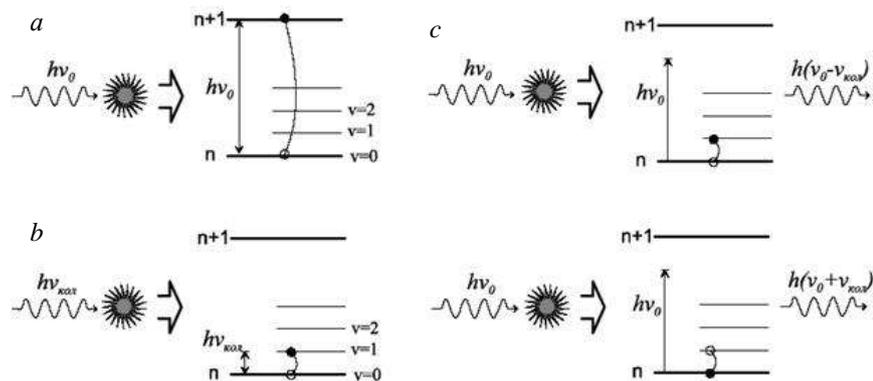


Рис. 1.8. Схема процессов при взаимодействии излучения с веществом: *a* – поглощение в оптической области; *b* – поглощение в ИК-области; *c* – комбинационное рассеяние света, вверху – стоксово, внизу – антистоксово (рисунок с сайта <http://www.phys.nsu.ru>)

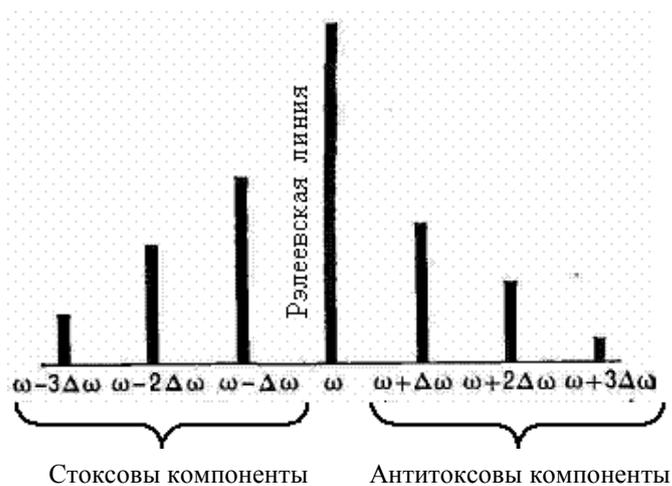


Рис. 1.9. Схематичное расположение стоксовых и антистоксовых компонент КРС относительно линии рэлеевского упругого рассеяния света

Поскольку вероятность рассеяния пропорциональна числу рассеивающих молекул, то отношение  $I_{\text{актВ}}/I_{\text{стВ}}$  определяется отношением населённостей основного и возбуждённого уровней.

При обычных температурах населённость возбуждённых уровней невелика и, следовательно, интенсивность антистоксовой линии мала. С повышением температуры их населённость возрастает, что приводит к увеличению интенсивности антистоксовых линий. Интенсивность линий КРС  $I_{\text{КРСВ}}$  зави-

сит от частоты  $n$  возбуждающего света, на больших расстояниях (в шкале частот) – от области электронного поглощения молекул  $I \sim nP^{4P}$ .

Структура спектров комбинационного рассеяния света (число, расположение и интенсивность в спектре линий, называемых комбинационными линиями, рамановскими линиями, сателлитами или спутниками) определяется молекулярным строением вещества. Типичные величины смещений линий комбинационного рассеяния относительно энергии иницирующего излучения лежат в диапазоне примерно  $10 P^{-3P}$ , эВ. Интенсивность линий спектров КРС намного слабее ( $10^{-5}P$ ) интенсивности рассеиваемой рэлеевской компонентой падающей световой волны. Поэтому для наблюдения спектров КРС необходимо сконцентрировать интенсивный пучок света на изучаемом объекте (рис. 1.10). В качестве источника возбуждающего света чаще всего применяют лазерный луч. Рассеянный свет фокусируется и попадает в спектрограф, где спектр КРС регистрируется фотографическим или фотоэлектрическим методами.

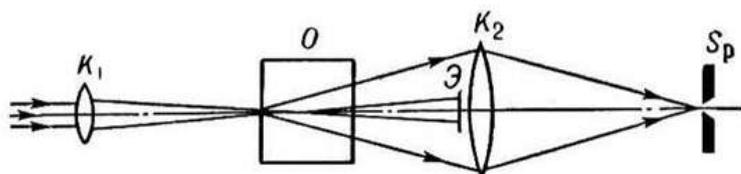


Рис. 1.10. Схема установки для наблюдения КРС:

$K_1, K_2$  – фокусирующие линзы;  $O$  – объект;  
 $S_p$  – входная щель спектрометра;  $\mathcal{E}$  – экран или специальный оптический фильтр, предотвращающий проникновение возбуждающего излучения в регистрирующую часть установки

Возникновение дополнительных линий в спектре рассеяния может быть объяснено исходя из представлений классической электродинамики. Взаимодействие молекулы со световой волной определяется поляризуемостью (1). Но сама поляризуемость является характеристикой молекулы, поскольку зависит от её строения. Частота падающего излучения  $\omega$  примерно на два порядка больше частоты собственных колебаний молекулы  $\omega_{0B}$ . Поэтому можно считать, что поляризуемость молекулы меняется вместе с ней, а наведенный дипольный момент медленно модулируется.

Полагая, что поляризуемость  $\alpha$  зависит от расстояния между ядрами (а точнее, от колебательной координаты  $q$ ), разложим  $\alpha(q)$  в ряд:

$$\alpha(q) = \alpha_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_0 q + \dots \quad (1.8)$$

Колебательная координата  $q$  изменяется по гармоническому закону  $q = q_0 \cos \omega t$ . Поэтому индуцированный под влиянием падающего излучения ( $E = E_0 \cos \omega t$ ) дипольный момент  $\vec{p}$  в молекуле равен

$$p(t) = \alpha E = \alpha \left( E_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \frac{\partial \alpha}{\partial q} \bigg|_0 E_0 q_0 \cos[\omega - \omega_0] t + \cos[\omega + \omega_0] t \right) \quad (1.9)$$

Таким образом, из-за модуляции вынужденных колебаний индуцированного дипольного момента колебаниями ядерного остова молекулы в спектре рассеяния появляются новые частоты-спутники, сдвинутые относительно частоты падающего излучения в красную (с частотой  $(\omega - \omega_{0B})$ ) и синюю ( $(\omega + \omega_{0B})$ ) области спектра (соответственно стоксовые и антистоксовые линии КРС). В отличие от рэлеевского, комбинационное рассеяние света некогерентно, поскольку фазы колебаний различных молекул независимы.

Аналогично процессам поглощения и испускания света атомами, интенсивность переходов пропорциональна количеству молекул, находящихся в соответствующем состоянии  $i$ , которое определяется распределением Больцмана (если начальные и конечные состояния молекулы вырождены, то следует учесть кратность вырождения):

$$N_i = N_0 \exp \left( - \frac{\epsilon_i}{kT} \right) \quad (1.10)$$

Поэтому число переходов с увеличением  $\omega$ , определяющих интенсивность стоксовых линий, больше, чем с уменьшением  $\omega$ . Для характерных колебательных частот порядка  $1000 \text{ см}^{-1}$  ( $\text{см}^{-1}$  размерность в так называемых «волновых числах»,  $\bar{\nu}$  – наиболее часто используемая в спектроскопии комбинационного рассеяния единица измерения спектральных сдвигов;  $\bar{\nu} = 1/\lambda$ ) и комнатной температуры  $T = 300 \text{ К}$  большинство молекул находятся в основном колебательном состоянии ( $\omega = 0$ ).

В рассмотренном изложении мы не учитывали высшие члены разложения в (1.8). Учет членов второго порядка приведет к появлению в спектре рассеяния линий с удвоенной частотой нормальных колебаний, а также к комбинации частот двух различных колебаний. Но интенсивность этих линий существенно меньше, чем линий, соответствующих первым членам разложения (соотношения примерно такое же, как между нормальным рамановским рассеянием и рэлеевским).

Таким образом, собственные колебания вещества приводят к появлению в спектре рассеянного света дополнительных частот разной интенсивности, связанных с этими колебаниями и, следовательно, со структурой вещества. Для молекулы из  $N$  атомов количество колебательных степеней свободы равно  $3N - 6$ , а для линейной молекулы –  $3N - 5$ . Но в экспериментальных спектрах комбинационного рассеяния в случае молекул, обладающих симметрией, число линий часто оказывается меньшим. Это связано с тем, что некоторые нормальные колебания в симметричных молекулах могут быть вырождены, т. е. число нормальных частот молекулы оказывается меньше числа колебательных степеней свободы. Кроме того, не все нормальные частоты могут наблюдаться в спектре комбинационного рассеяния из-за запрета по соображениям симметрии. Строгие рассуждения о том, какие колебания видны, а какие – нет, в спектре комбинационного рассеяния, основаны на использовании аппарата теории групп, которая позволяет классифицировать

колебания, определить их вырождение, к какому виду они относятся (валентные или деформационные). Но основные идеи доступны и с помощью качественных рассуждений.

Комбинационное рассеяние света связано с изменением поляризуемости молекул за счет колебаний ядерного скелета молекулы. При этом существенна именно способность к изменению – производная по нормальной координате в уравнении (1.7), а не величина самой поляризуемости. Поэтому нормальное колебание будет «активно» в спектре комбинационного рассеяния, если оно приводит к таким изменениям поляризуемости. Для сравнения, в инфракрасном поглощении важно изменение величины дипольного момента под действием возбуждающего излучения. Нормальное колебание «активно» в спектре инфракрасного поглощения, если при данном колебании изменяется дипольный момент молекулы.

Рассмотрим это на примере молекулы  $\text{CO}_2$ . Это линейная молекула, поэтому количество колебательных степеней свободы равно 4. На рис. 1.11. схематично указаны возможные виды собственных колебаний. Первое колебание (слева сверху) полностью симметричное, которое сохраняет все виды симметрии, имеющиеся в этой молекуле. Поскольку молекула имеет центр симметрии, то ее дипольный момент равен нулю, а следовательно, не может излучать (поглощать) инфракрасное излучение соответствующей частоты (в дипольном приближении). А в спектре комбинационного рассеяния это колебание, напротив, наблюдается (говорят, что колебание «активно»), поскольку при таком колебании изменяется расстояние между атомами, а значит, сильно изменяется поле, в котором находятся валентные электроны молекулы, и, как следствие, изменяется поляризуемость молекулы.

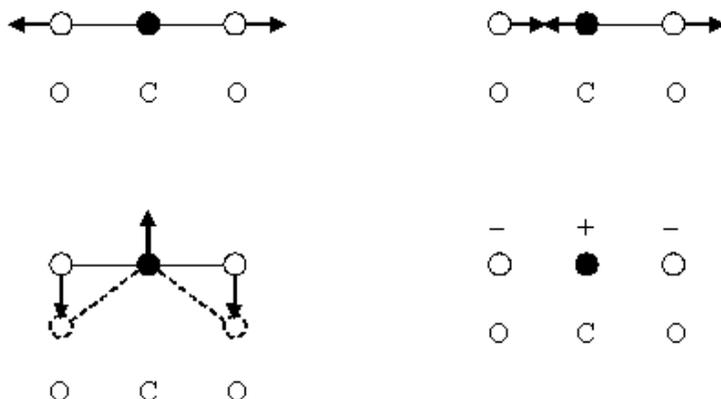


Рис. 1.11. Схема колебаний молекулы  $\text{CO}_2$

Второе колебание (справа сверху) – антисимметрично (относительно центра симметрии). В тот момент, когда одна половинка молекулы растянута, другая сжата, поэтому линейные вклады их в полную модуляцию взаимно компенсируются, а из формулы разложения (1.8) остаются последующие члены, т. е. модуляция поляризуемости пропорциональна квадрату

амплитуды колебаний молекулы:  $\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 \cos^2 \omega t$ , и ею можно пренебречь. Тот факт, что переменная часть  $\alpha$  изменяется с частотой, пропорциональной  $\cos^2 \omega$ , легко видеть и из формы колебаний (форма молекулы повторяется через каждые полпериода). Следующее колебание двукратно вырождено – это изгибные колебания во взаимно перпендикулярных плоскостях (слева внизу – колебания в плоскости рисунка, справа внизу – с выходом из плоскости рисунка). Эти колебания дают дипольное излучение и не дают комбинационного рассеяния. Последний факт легко понять. Действительно, представив себе изменение формы молекулы через половину периода, мы получаем, в сущности, ту же картину, т. е. модуляция поляризации происходит только на частоте  $2\omega$ . Двойная частота возникает из модуляции, пропорциональной квадрату амплитуды колебания молекулы, и такой модуляцией следует пренебречь. Говорят, что такое колебание не активно в комбинационном рассеянии.

Приведенный пример показывает, что наиболее простым для рассуждений является случай молекул, обладающих центром симметрии. В случае симметричных колебаний (относительно центра симметрии) дипольный момент таких молекул не изменяется. Поляризуемость молекулы, наоборот, сильно изменяется при таких колебаниях, так как в этом случае изменяется расстояние между ядрами, а значит, и поле, в котором находится электронное облако, а следовательно, и способность электронного облака к деформации. В случае антисимметричных колебаний форма молекулы искажается, что приводит к изменению дипольного момента молекулы. Поляризуемость же при таком колебании не меняется. Для таких молекул существует «правило альтернативного запрета»: при наличии в молекуле центра симметрии колебания, разрешенные в спектрах комбинационного рассеяния, запрещены в инфракрасных спектрах, и наоборот.

Строгая теория позволяет установить не только способность колебаний к проявлению в экспериментальных спектрах, но и разрешенный тип рассеяния (скалярный или анизотропный), степень поляризации рассеянного света. Степень поляризации рассеянного света является еще одной важной экспериментальной характеристикой (наряду с положением и интенсивностью линий), позволяющей делать выводы об анизотропии молекул, их симметрии.

На рис. 1.12 дана схема основных узлов типичного лазерного КР-спектрометра, включающая сам лазер, коллиматорные линзы или зеркала, кювету с держателем для образца, монохроматор и регистрирующую систему с компьютером.

Принцип действия такого спектрометра основан на возбуждении лазерным излучением в образце колебаний и регистрации рассеянного излучения. Монохроматор имеет диспергирующие элементы – обычно дифракционные решетки, число которых определяется необходимым отделением высокоинтенсивного релеевского рассеяния от комбинационного рассеяния. Интенсивность КР в  $10^7$ – $10^8$  раз меньше интенсивности релеевского рассеяния. Максимальное разрешение серийных КР-спектрометров составляет  $0,5 \text{ см}^{-1}$ . Современные КР-спектрометры применяются совместно с аппаратурой Фурье-преобразования.

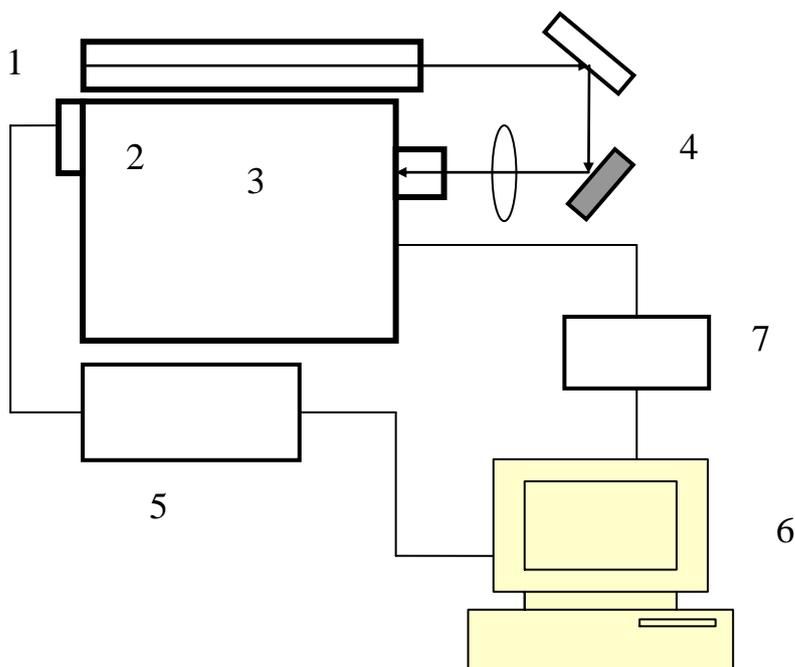


Рис. 1.12. Основные узлы лазерного КР-спектрометра: 1 – лазер; 2 – детектор; 3 – монохроматор; 4 – образец; 5 – усилитель; 6 – компьютер; 7 – пульт управления

В качестве источника излучения чаще всего используются гелий-неоновые или аргоновые лазеры. В качестве стандартного, надежно работающего используется импульсный Nd-YAG-лазер.

В 1977 г. был разработан новый метод КР-спектроскопии, позволяющий в  $10^4$ – $10^8$  раз увеличить интенсивность КР адсорбированных на поверхности молекул. Этот метод получил название «спектроскопия усиленной поверхностью комбинационного рассеяния». Причины, вызывающие усиление поверхностью КР, можно разделить на две группы – электромагнитные (эти явления описываются уравнениями Максвелла) и химические, описываемые уравнениями квантовой химии. Усиление поверхностью КР наблюдается для целого ряда адсорбированных на поверхности металлов: Ag, Au, Cu, Pd, In, Hg, Tl, Al, Li, Na, K, Ga, Zn и Cd, но при строго определенных условиях.

Для возникновения усиленной поверхностью КР необходимы два условия: во-первых, поверхность должна иметь специфическую морфологию и определенную шероховатость; во-вторых, адсорбент должен обладать соответствующими диэлектрическими свойствами. По-видимому, размер поверхностных дефектов должен быть соизмерим с размерами атомов. Наибольший эффект усиления получен при размере частиц на поверхности порядка 10 нм. Что касается влияния диэлектрической проницаемости, то для поддержания

больших локальных электрических полей в комплексной величине диэлектрической проницаемости мнимая часть должна быть мала. Поэтому металлы Au, Ag, Cu наилучшим образом соответствуют этому критерию.

На рис. 1.13 представлен внешний вид современных устройств для Рамановской спектроскопии.

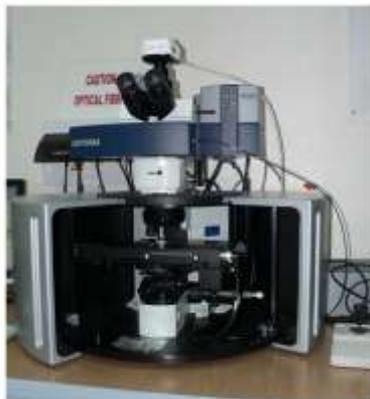


Рис. 1.13. Внешний вид современных устройств для Рамановской спектроскопии

## 2. ЛАЗЕРНАЯ ЭЛЛИПСОМЕТРИЯ

### 2.1. Эллипсометрические методы исследования оптических свойств структур «диэлектрик–полупроводник»

Эллипсометрия – метод измерения, основанный на анализе изменения состояния поляризации монохроматического поляризованного света, отраженного от исследуемого объекта при наклонном падении светового луча. Эллипсометрия применяется обычно для измерения толщины и показателя преломления тонких пленок, а также оптических констант поверхности различных материалов. Измерения проводятся с помощью специального прибора – эллипсометра, а результаты измерения интерпретируются в соответствии с типом и свойствами отражающей системы, моделирующей измеряемый объект.

Из курса физики известно, что плоскую монохроматическую волну можно однозначно описать с помощью вектора напряженности электрического поля  $\vec{E}$ , мгновенное значение которого определяет амплитуду и фазу гармонических колебаний в данной точке пространства и в данный момент времени. Электромагнитная волна является поперечной, и плоскость колебаний электрического вектора перпендикулярна направлению её распространения.

Для описания поляризационных явлений вектор  $\vec{E}$  обычно раскладывают на две составляющие –  $\vec{E}_p$  и  $\vec{E}_s$ , где индекс  $p$  означает колебания параллельно плоскости падения света, а индекс  $s$  – перпендикулярно ей (рис. 2.1).

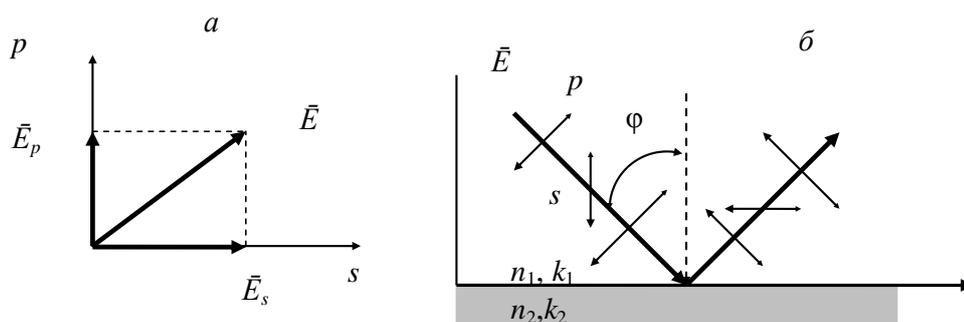


Рис. 2.1. Схема отражения света:  $a$  – плоскость колебаний вектора электрического поля;  $b$  – плоскость падения света

Гармонические колебания компонентов  $\vec{E}_p$  и  $\vec{E}_s$  во времени описываются уравнениями:

$$\vec{E}_p = A_p \cos(\omega t + \delta_p); \quad (2.1)$$

$$\vec{E}_s = A_s \cos(\omega t + \delta_s), \quad (2.2)$$

где  $A$  – амплитуда колебаний;  $\delta$  – начальная фаза;  $\omega$  – циклическая частота;  $t$  – время. Обычно эти выражения записывают в комплексном виде:

$$\vec{E}_p = A_p \exp i(\omega t + \delta_p) = \tilde{E}_p \exp(i\omega t); \quad (2.3)$$

$$\vec{E}_s = A_s \exp i(\omega t + \delta_s) = \tilde{E}_s \exp(i\omega t). \quad (2.4)$$

Величины  $\tilde{E}_p$  и  $\tilde{E}_s$  называются комплексными амплитудами колебания:

$$\tilde{E}_p = \exp(i\delta_p); \quad (2.5)$$

$$\tilde{E}_s = \exp(i\delta_s). \quad (2.6)$$

В зависимости от соотношения между величинами  $A_p$  и  $A_s$ ,  $\delta_p$  и  $\delta_s$  электромагнитная волна имеет тот или иной тип поляризации. Например, при  $\delta_p = \delta_s$  свет является линейно поляризованным, т.е. решение системы уравнений есть уравнение прямой в плоскости колебаний (рис. 2.2, а) и направление колебаний вектора  $\vec{E}$  постоянно во времени и пространстве. Если  $\delta_p - \delta_s = \pm\pi/2$  и  $A_p = A_s$ , то в этом случае поляризация циркулярная (рис. 2.2, б) и проекция годографа вектора  $\vec{E}$  на плоскость колебаний есть окружность. В общем случае решение системы уравнений (2.3, 2.4) можно представить в виде

$$(\vec{E}_p/A_p)^2 + (\vec{E}_s/A_s)^2 - 2(\vec{E}_p/A_p)(\vec{E}_s/A_s)\cos(\delta_p - \delta_s) = \sin^2(\delta_p - \delta_s). \quad (2.7)$$

Уравнение (2.7) описывает эллипс, называемый эллипсом поляризации (рис. 2.2, в). Таким образом, эллиптически поляризованный свет является суперпозицией двух ортогональных плоских волн одинаковой частоты ( $\vec{E}_p$  и  $\vec{E}_s$ ), имеющих различные амплитуды и фазы колебаний.

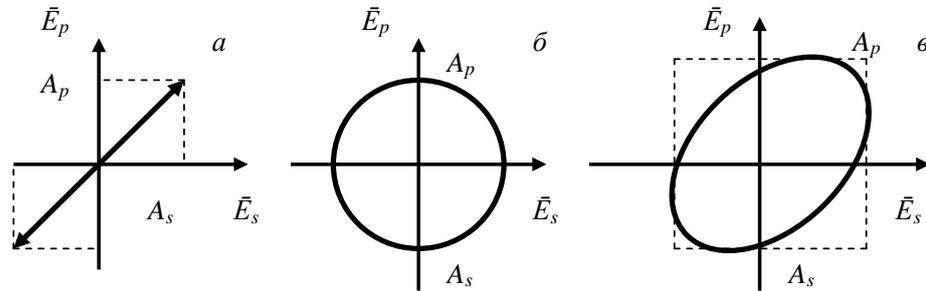


Рис. 2.2. Типы поляризации света: а – линейная; б – циркулярная; в – эллиптическая

Эллипс поляризации принято характеризовать двумя угловыми величинами – эллипсометрическими параметрами  $\Psi$  и  $\Delta$  (называемыми также поляризационными углами), которые определяются из условия

$$\Psi = \arctg(A_p/A_s); \Delta = (\delta_p - \delta_s). \quad (2.8)$$

Именно эти параметры и определяются в эллипсометрии.

Изменение параметров эллипса поляризации при отражении луча света от поверхности образца принято характеризовать большими ( $R_p, R_s$ ) и малыми ( $r_p, r_s$ ) коэффициентами Френеля. Соотношения между амплитудами и фазами электрических векторов падающей и отраженной волн (обозначаются соответственно индексами  $i$  и  $r$ ) описываются формулами Френеля для коэффициентов отражения:

$$R_p = \tilde{E}_p^r / \tilde{E}_p^i; R_s = \tilde{E}_s^r / \tilde{E}_s^i, \text{ и } r_p = |R_p|^2, r_s = |R_s|^2, \quad (2.9)$$

эллипсометрическими углами:

$$\Delta = (\delta_{pr} - \delta_{pi}) - (\delta_{sr} - \delta_{si}) = (\delta_r - \delta_i), \quad (2.10)$$

которые отражают относительное изменение разности фаз  $r$  и  $s$  – составляющих колебания, и  $\Psi$ :

$$\operatorname{tg} \Psi = \operatorname{tg} \Psi_r / \operatorname{tg} \Psi_s, \quad (2.11)$$

характеризующим относительное изменение азимута восстановленной линейной поляризации  $\Psi$ .

При заданных углах падения и отражения луча и длины волны света параметры  $\Psi$  и  $\Delta$  являются характеристикой поверхности и определяются природой вещества, из которого состоит образец, структурой приповерхностного слоя, качеством подготовки поверхности, наличием на ней какой-либо пленки той или иной толщины, свойствами среды над поверхностью образца.

Эллипсометрические параметры  $\Psi$  и  $\Delta$  связаны между собой соотношением

$$\operatorname{tg} \Psi \exp(i\Delta) = R_p / R_s, \quad (2.12)$$

которое называется основным уравнением эллипсометрии и которое, в конечном счете, устанавливает связь между микроскопическими и макроскопическими характеристиками образца и эллипсометрическими параметрами поверхности.

Конкретный вид уравнения зависит от выбора той или иной модели поверхности. Например, в случае чистой, однородной, изотропной поверхности уравнение приобретает вид

$$\operatorname{tg} \Psi \exp(i\Delta) = \{ \sin \theta_i \operatorname{tg} \theta_{i-} \sqrt{[(N_3/n_1)^2 - \sin^2 \theta_i]} \} / \{ \sin \theta_i \operatorname{tg} \theta_{i+} \sqrt{[(N_3/n_1)^2 - \sin^2 \theta_i]} \}, \quad (2.13)$$

здесь показатель преломления  $N_3$  исследуемого образца рассматривается как комплексная величина ( $N_3 = n_3 - ik_3$ ) и становится действительной только для оптически прозрачных веществ, у которых показатель поглощения  $k_3 = 0$ .

## 2.2. Методика измерений эллипсометрических параметров

Рассмотрим оптическую схему лазерного эллипсометра (рис. 2.3).

Излучение на выходе лазера ( $\lambda = 632,8$  нм) поляризовано линейно. Пластина  $\lambda/4$ , одна из осей которой расположена под углом  $\pm 45^\circ$  по отношению к плоскости поляризации лазерного луча, превращает линейно поляризованный луч света в луч, поляризованный циркулярно. Поляризатор вырезает из луча света, поляризованного по кругу, линейную составляющую с заданным по отношению к плоскости падения азимут  $\alpha_n$  плоскости поляризации. Для определения эллипсометрических параметров поверхности исследуемого образца оптическую схему эллипсометра необходимо скомпенсировать, т.е. сориентировать плоскости пропускания поляризатора и анализатора по отношению к плоскости падения луча таким образом, чтобы сигнал на фотоприемнике был минимален. Это возможно лишь в том случае, если отраженный от поверхности луч света поляризован линейно, а плоскость пропускания анализатора перпендикулярна плоскости поляризации отраженного луча. Если отраженный луч света поляризован линейно, то либо

$$\delta_r = \Delta + \delta_i = \Delta + 2\alpha_{\text{п мин}} - 90^\circ = 180^\circ, \quad (2.14)$$

либо

$$\delta_r = \Delta + \delta_i = \Delta + 2\alpha_{\text{п мин}} - 90^\circ = 0. \quad (2.15)$$

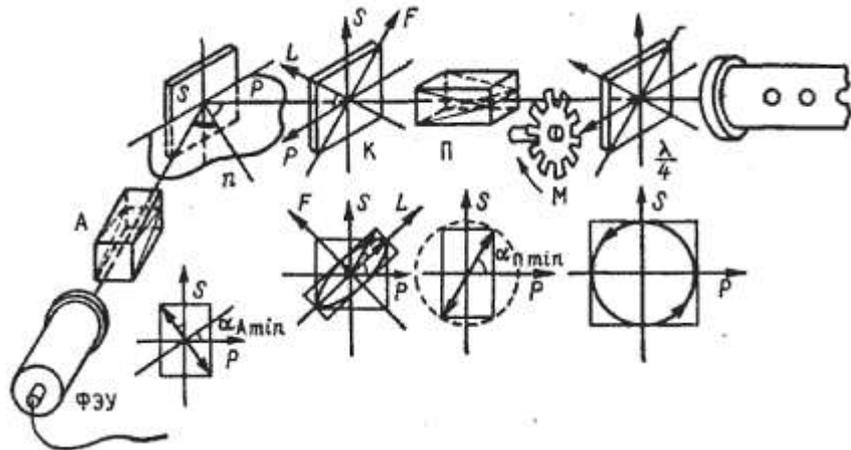


Рис. 2.3. Оптическая схема нуля-эллипсометра

Значения  $2\alpha_{\text{п мин}}$ , отличающиеся на  $180^\circ$ , не рассматриваются как эквивалентные.

Равенства (2.14) и (2.15) позволяют вычислить первый эллипсометрический параметр исследуемой поверхности – изменение разности фаз  $p$ - и  $s$ -составляющих вектора  $\vec{E}$  лазерного луча при отражении его от поверхности образца:

$$\Delta = \begin{cases} 270^\circ - 2\alpha_{\text{п мин}}, \\ 90^\circ - 2\alpha_{\text{п мин}}. \end{cases} \quad (2.16)$$

В первом случае  $\alpha_{\text{п мин}} > 0$ , во втором  $\alpha_{\text{п мин}} < 0$ . Второй эллипсометрический параметр поверхности образца можно найти из условия  $|2\alpha_{\text{А мин}}| = \Psi_r = \Psi$ , так как  $\text{tg}\Psi_i = 1$ .

Если измерения проводят на воздухе ( $n_1=1$ ), а показатель преломления образца является действительной величиной ( $k_3=0$ ), то  $\exp(i\Delta) = \pm 1$  и уравнение (2.13) приобретает вид

$$n_3 = \sin\theta_i \sqrt{\text{tg}^2\theta_i \{ (1 \pm \text{tg}\Psi)^2 / (1 \pm \text{tg}\Psi)^2 + 1 \}}, \quad (2.17)$$

причем используют верхний знак, если  $\theta_i$  меньше угла Брюстера, и нижний знак – если  $\theta_i$  больше угла Брюстера.

Коэффициенты отражения, входящие в основное уравнение эллипсометрии для прозрачной тонкой пленки на подложке с известным показателем преломления, являются функциями многих параметров, а именно  $n, k, n_1, k_1, d_1, \theta_i$ . Поскольку состояние поляризации света характеризуется только двумя параметрами  $\Delta$  и  $\Psi$ , из измерений можно определить также два параметра, задавая остальные. Так, например, для чистой поверхности подложки

( $d_1=0$ ) можно определить оптические константы  $n$  и  $k$  для данной длины волны  $\lambda$ , задавая  $\theta_i$ . Для подложки с тонкой пленкой можно определить параметры пленки  $n_1$  и  $d_1$ , зная оптические константы материала подложки  $n$  и  $k$  при данной длине волны света и заданном угле падения. Основное уравнение эллипсометрии (уравнения Друде) имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg}\Psi \exp i\Delta &= \\ &= \left[ R_{1p} + R_{2p} \exp 2i\delta \right] / \left[ 1 + R_{1p}R_{2p} \exp -2i\delta \right] \times \\ &\times \left[ 1 + R_{1s}R_{2s} \exp -2i\delta \right] / \left[ R_{1s} + R_{2s} \exp 2i\delta \right], \end{aligned} \quad (2.18)$$

где  $R_{1p}$ ,  $R_{2p}$ ,  $R_{1s}$ ,  $R_{2s}$  – соответственно коэффициенты отражения Френеля для поверхности разделов «воздух–пленка» и «пленка–подложка»;  $\delta$  – изменение фазы, вызванное прохождением луча света через пленку толщиной  $d_1$ .

Величина  $\delta$ , выраженная в градусах, равна

$$\delta = (360d_1/\lambda)(n_1^2 - \sin^2\theta_i)^{1/2}. \quad (2.19)$$

Поскольку величины  $R_{2p}$ ,  $R_{2s}$  и  $\exp(2i\delta)$  – комплексные, а следовательно, и всё выражение является комплексным, необходимо выделить действительную часть этого выражения, а затем найти теоретическую зависимость  $\Psi$  и  $\Delta$  от толщины и показателя преломления пленки на подложке. Как правило, для этого используют специальные компьютерные программы или номограммы Арчера (рис. 2.4).

Для исследования тонких эпитаксиальных слоев полупроводниковых материалов в качестве источника света используются лазеры на СО и СО<sub>2</sub> с длиной волны в области 3 – 10,6 мкм. Наибольшее применение в эллипсометрии для измерения концентрации носителей заряда и толщины слоев находит излучение длиной волны 10,6 мкм. Величина  $\delta$ , входящая в показатель экспоненты уравнения эллипсометрии, несет информацию о толщине эпитаксиального слоя, а коэффициенты Френеля  $R_{2p}$ ,  $R_{2s}$  содержат информацию об уровне легирования подложки. Таким образом, измерения эллипсометрических параметров позволяют определить одновременно толщину эпитаксиального слоя и степень легирования материала подложки.

Однако специфика ИК-эллипсометрии позволяет связать измеряемые параметры  $\Psi$  и  $\Delta$  не только с оптическими константами, но и непосредственно с электрофизическими свойствами полупроводника: концентрацией свободных носителей заряда  $N$ , подвижностью  $\mu$ , удельным сопротивлением материала  $\rho$ , эффективной массой  $m^*$  и временем релаксации.

В соответствии с классической теорией дисперсии оптические константы полупроводника определяются из уравнений

$$n^2 - k^2 = \varepsilon - (4\pi\tau/\rho) / (1 + 4\pi^2\tau^2c^2\lambda^{-2}); \quad (2.20)$$

$$nk = (\lambda/c\rho) / (1 + 4\pi^2\tau^2c^2\lambda^{-2}), \quad (2.21)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость полупроводника,  $\tau = m^*\mu/e$  – время релаксации.

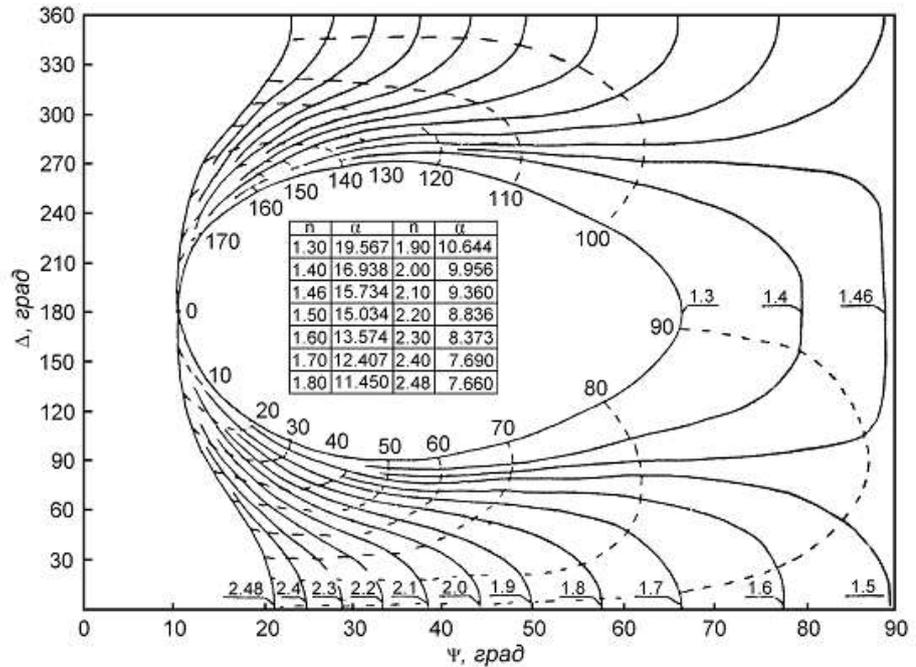


Рис. 2.4. Графическое изображение решения уравнения эллипсометрии для системы «пленка–подложка». Пленка SiO<sub>2</sub> на кремниевой подложке

Если считать, что известны соотношения между удельным сопротивлением и концентрацией носителей заряда (например, диаграмма Ирвина), то при известных эффективной массе носителей заряда и длине волны ИК-излучения показатель преломления и коэффициент экстинкции полупроводника определяются только концентрацией носителей заряда.

В этом случае решение уравнения эллипсометрии можно представить в виде функциональной зависимости

$$\Psi, \Delta = f(d, N), \quad (2.22)$$

где  $d$  – толщина эпитаксиальной пленки.

Одно из главных достоинств метода эллипсометрии – высокая точность измерения эллипсометрических параметров  $\Psi$  и  $\Delta$ , благодаря чему реализуется возможность использования высокой чувствительности состояния поляризации света к свойствам и параметрам исследуемой отражающей системы.

При эллипсометрических измерениях имеют место две группы погрешностей: методологические и аппаратные. К первой группе относятся погрешности, обусловленные неправильным выбором модели (однослойная или многослойная и др.), а также неучетом влияния на эллипсометрические параметры состояния поверхности образца температурной зависимости параметров исследуемого материала.

Основными источниками аппаратных погрешностей для нулевой эллипсометрической схемы, которые необходимо принимать во внимание при

проведении прецизионных исследований, являются следующие: неточность определения азимутов поляризатора и анализатора; паразитные оптические эффекты в элементах эллипсометра; погрешности регистрирующей системы.

Как правило, использование тех или иных измерительных средств накладывает определенные ограничения как на исследуемые образцы, так и на условия, при которых проходят измерения (например, зачастую измерения проводятся в вакууме). Многие методы предполагают препарирование образцов перед измерениями. Иногда эти требования вступают в противоречие с технологическими условиями. В этом отношении эллипсометрия выглядит более чем непритязательной. Свет одинаково хорошо распространяется как в вакууме, так и в воздухе или в любой прозрачной среде, даже если эта среда агрессивная. Исследуемый образец не нужно специально готовить к измерениям.

Тем самым проявляется еще одно качество этого метода – экспрессность. Весь цикл измерений, включая размещение образца на предметном столике, занимает считанные секунды. Слабые требования к условиям измерения, а также бесконтактность и высокое быстродействие делают метод очень технологичным и позволяют использовать его для контроля непосредственно в процессе создания структур или при изучении различного рода физических воздействий в реальном времени, т.е. *in situ*.

Эллипсометрические измерения оказываются более информативными, чем фотометрические, так как одновременно измеряются сразу две величины: амплитудный параметр  $\psi$  и фазовый  $\Delta$ . Поэтому из уравнения (2.18) можно определить любые два параметра модели, описывающей коэффициенты отражения  $R_p$  и  $R_s$ . Последние зависят от оптических свойств исследуемой структуры, а также от угла падения света и длины волны. Если количество параметров, подлежащих определению, больше двух, то можно провести измерения при нескольких углах падения света (многоугловую эллипсометрию) или при сканировании длины волны света (спектральную эллипсометрию) и тем самым увеличить число уравнений. Эллипсометрический эксперимент предполагает последовательное выполнение следующих шагов:

- проведение необходимого количества измерений (определение левой части уравнений вида (2.18));
- выбор адекватной оптической модели, описывающей отражающие свойства исследуемого образца (моделирование правой части уравнения (2.18));
- численное решение системы уравнений и определение искомых параметров модели;
- интерпретация полученных численных результатов на языке физических характеристик исследуемого объекта.

Существующие на сегодняшний день модели позволяют рассчитать коэффициенты отражения многослойных и неоднородных по толщине структур, гетерогенных слоев, состоящих из смеси нескольких компонентов, описать отражение от шероховатых поверхностей и островковых пленок.

В результате такого комплексного подхода удается проводить неразрушающий оперативный контроль достаточно сложных слоистых наноструктур.

Спектральный эллипсометр, выпускаемый уже несколько лет и постоянно совершенствуемый, представлен на рис. 2.5. Эллипсометр позволяет проводить измерения в спектральном диапазоне от 250 до 1000 нм за несколько секунд.



Рис. 2.5. Внешний вид спектрального эллипсометра: он состоит из блока осветителя и измерительного блока, соединенных оптоволоконном

Для этой цели специально был разработан быстродействующий монохроматор, обеспечивающий развертку спектра в этом диапазоне за 2 с. Минимальный шаг сканирования составляет 0,5 нм. В качестве источника света в эллипсометре используется высокостабильная ксеноновая или галогенная лампа. Источник света с монохроматором располагается поблизости от эллипсометра, а свет в плечо поляризатора заводится через кварцевое оптоволоконно. Эллипсометр снабжен предметным столиком, позволяющим перемещать образец по двум горизонтальным координатам в диапазоне 0–25 мм и в вертикальной плоскости, а также регулировать его наклон. Гониометр с механизмом подъема плеч позволяет менять угол падения света на образец для выбора наиболее оптимальных условий измерения. Еще одно удобство этого прибора – USB-интерфейс, через который он взаимодействует с компьютером. Это обеспечивает высокую надежность, удобство и универсальность.

Современный эллипсометр немыслим без развитого программного обеспечения. Данный прибор снабжен компьютерной программой, работающей в среде Windows XP. Программа позволяет реализовать различные режимы измерения, проводить анализ и моделирование измеренных данных, а именно вычислять толщины пленочных структур, определять дисперсионные зависимости оптических констант новых материалов по формулам Коши, Селмейера, Форохи-Блумера; рассчитывать состав композиционных материалов

по моделям эффективной среды Бругемана, Максвелла-Гарнета, Лоренц-Лоренца; определять градиент распределения свойств материала по толщине. Программа также включает обширную базу данных по оптическим константам современных материалов.

Лазерный эллипсометр имеет похожий внешний вид, но без блока осветителя. В качестве источника света в нем используется HeNe-лазер, который смонтирован прямо на плече поляризатора. Газовый лазер дает стабильное узконаправленное монохроматическое излучение высокой мощности с высоким отношением «сигнал–шум». Это, в свою очередь, обеспечивает высокую точность измерения за очень малое время. Поскольку в данном эллипсометре используется та же статическая фотометрическая схема без вращающихся элементов и модуляции сигнала, то время измерения определяется только временем накопления и оцифровки сигналов для достижения требуемой точности. Минимальное время измерения в приборе – 40 мкс, а оптимальное время, при котором достигается чувствительность измерений поляризационных углов на уровне  $0,003^\circ$ , составляет 1 мс. Такие характеристики обеспечивают измерения толщин и оптических параметров пленочных структур с высокой точностью в реальном времени, позволяют исследовать высокоскоростные кинетические процессы адсорбции/десорбции, нагрева и т.п. Для этих целей модифицированная версия как спектрального, так и лазерного эллипсометров может быть установлена на технологические или исследовательские вакуумные камеры для проведения *in situ*-измерений.

### **2.3. Применение эллипсометрии в научных исследованиях и в технологиях**

Некоторое представление об этом вопросе можно получить из приведенной табл. 2.1. Даже при беглом взгляде обращает на себя внимание широкий спектр прикладных задач, решаемых с использованием метода в таких разных областях, которые никак не связаны друг с другом. Общим во всех приведенных примерах является наличие тонкопленочных структур нанометровой толщины, которые и являются предметом исследования эллипсометрии. Проводя классификацию, все примеры можно разделить на две части: научные исследования и диагностика технологических процессов.

Одно из перспективных направлений современной нанoeлектроники базируется на применении структур «кремний-на-изоляторе» (КНИ) в технологии создания интегральных схем. Эллипсометрия использовалась для контроля толщины и характеристики свойств отсеченного слоя кремния в КНИ-структурах при пошаговом его утонении путем окисления. На рис. 2.6 показаны измеренные спектры  $\Psi(\lambda)$ ,  $\Delta(\lambda)$  и восстановленные параметры исследуемой структуры Si/SiO<sub>2</sub>/Si/SiO<sub>2</sub> для трех последовательных шагов утонения: 1-й шаг – после утонения верхнего слоя кремния получилась пленка толщиной 3 нм с оптическими свойствами кристаллического кремния, на границах раздела имеются переходные области; 2-й шаг – дальнейшее утонение кремния до 1,5 нм приводит к трансформированию оптических

свойств пленки в сторону аморфного кремния; 3-й шаг – на последней ступени утонения пленка приобретает вид островков аморфного кремния в массиве SiO<sub>2</sub>. Оптические спектры отсеченного слоя моделировались как смесь аморфной и кристаллической фаз.

Таблица 2.1

Применение эллипсометрии в научных исследованиях и технологиях

Области знаний	Примеры применений
Физика твердого тела	Изучение энергетической зонной структуры
Физика полупроводников, микро- и нанoeлектроника	Характеризация слоистых структур; измерение толщины сверхтонких пленок; исследования быстропротекающих процессов (фазовых переходов, превращений кристаллической структуры)
Физика поверхности	Исследования атомарно-чистой поверхности и структурных переходов; исследования адсорбционно-десорбционных процессов; характеристика морфологии поверхности
Технология полупроводниковых структур и материалов	Контроль толщины подзатворного диэлектрика в технологии МДП-транзисторов; контроль процессов эпитаксии: толщины и скорости роста слоев, их структурного совершенства и химического состава, качества межфазовых границ; измерение температуры в условиях сверхвысокого вакуума; диагностика финишной стадии ионно-плазменного травления слоев
Оптика и оптические технологии	Контроль толщины и спектров оптических параметров многослойных интерференционных покрытий; диагностика слоев с градиентными свойствами; контроль качества обработки оптических поверхностей; измерение констант пьезо-, магнито- и электрооптических эффектов
Электрохимия	Изучение процессов роста – растворения анодных оксидов; изучение процессов коррозии металлов
Органическая химия	Исследования структурных превращений в полимерных материалах; исследования пленок Лэнгмюра – Блоджетт
Биология и медицина	Исследование свертываемости крови; исследования адсорбции белков и иммунологических реакций; иммунологический тест
Офтальмология	Исследование оптических свойств глазных сред
Космонавтика	Изучение воздействия околоземного пространства на конструкции летательных аппаратов и приборы; космическое материаловедение

Используя эллипсометрический контроль, удается уменьшить толщину слоя Si вплоть до нескольких нанометров. При этом из полученных спектров следует, что, начиная с толщины 3 нм, дальнейшее ее уменьшение сопровождается исчезновением кристаллической структуры кремния и появлением аморфной фазы. В дополнение к представленным результатам эллипсометрические измерения позволяют качественно характеризовать степень размытия межфазных границ Si-SiO<sub>2</sub>.

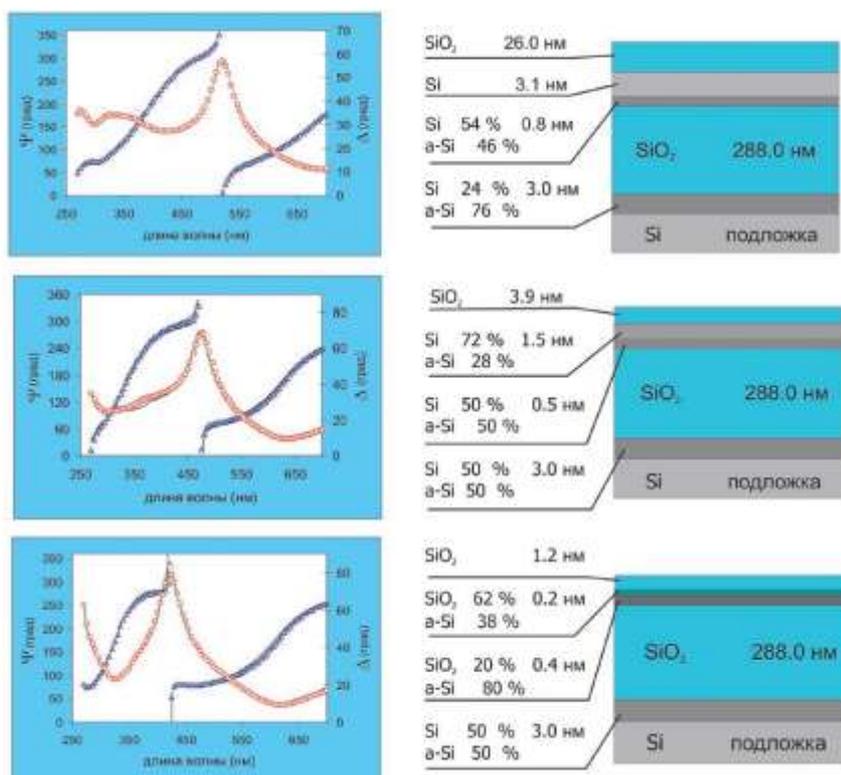


Рис. 2.6. Результаты спектральных эллипсометрических измерений (кружки и треугольники) и структуры, рассчитанные по результатам этих измерений

В последние годы внимание исследователей привлекают низкоразмерные структуры, примером которых могут служить нанокристаллы кремния или германия, внедренные в диэлектрическую матрицу. Спектры фотолуминесценции таких структур смещены в коротковолновую область по сравнению с краем поглощения объемного полупроводника и могут варьироваться в зависимости от размеров включений. Это делает перспективным их применение в оптоэлектронике в качестве излучающей среды.

На рис. 2.7 показана спектральная зависимость коэффициента поглощения для пленки GeO<sub>2</sub> с включениями германиевых нанокластеров, рассчитанная по результатам измерения на спектроэллипсометре. Стрелками помечены наблюдаемые максимумы поглощения. Энергии 4,37 и 3,7 эВ соответствуют

краю фундаментальной полосы поглощения в  $\text{GeO}_2$  и максимуму поглощения в аморфном германии. А вот слабый пик при  $E = 2,28$  эВ связан с переходами в электронной структуре нанокристаллов. Энергетическое положение этого пика определяется средними размерами кластеров. Полученные результаты коррелируют со спектрами фотолюминесценции.

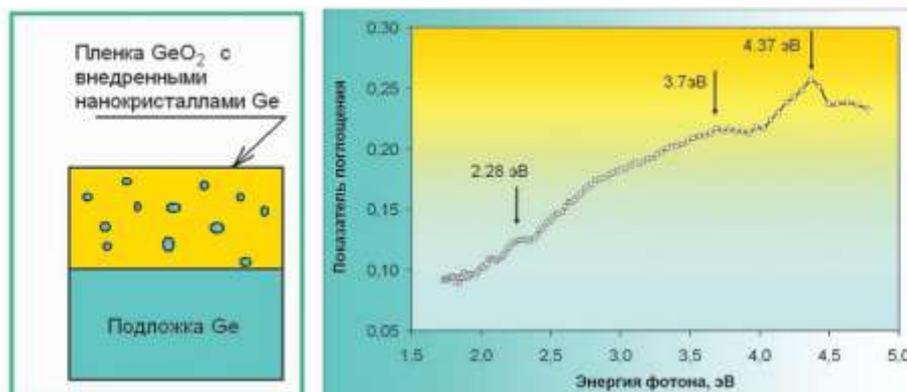


Рис. 2.7. Схематическое изображение исследуемой структуры и спектр показателя поглощения пленки, рассчитанный из эллипсометрических измерений

Процесс формирования нанокластеров представляет большой интерес для понимания физики таких структур. Быстродействующая лазерная эллипсометрия использовалась для наблюдения за структурными изменениями в пленках  $\text{SiO}_2$ , имплантированных ионами  $\text{Ge}^+$  в реальном времени в процессе их высокотемпературного отжига. Для этих целей был сконструирован компактный нагреватель, позволяющий проводить импульсный высокотемпературный нагрев образцов (рис. 2.8). Нагреватель устанавливался на предметный столик быстродействующего лазерного эллипсометра. Измерения имплантированных структур проводились в азотной атмосфере с периодичностью 100 мс. Результаты измерений  $\psi$  и  $\Delta$  в процессе непрерывного возрастания температуры показаны на рис. 2.9.

В экспериментах наблюдалось быстрое изменение.

Дальнейшие изменения в  $\psi$  и  $\Delta$  обусловлены структурными изменениями в пленке эллипсометрических параметров в диапазоне температур 500–650 °С. Установлено, что скорость этих изменений лимитируется только температурой и не связана с миграцией атомов. В результате численного моделирования установлено, что эти изменения происходят за счет кристаллизации нарушенного кремния вблизи границы раздела  $\text{Si-SiO}_2$ , а также благодаря отжигу радиационных дефектов, образовавшихся в слое  $\text{SiO}_2$  после имплантации. При температуре около 950 °С начинается процесс образования нанокристаллов в диэлектрическом слое, который сопровождается резким изменением в траектории эллипсометрических параметров.

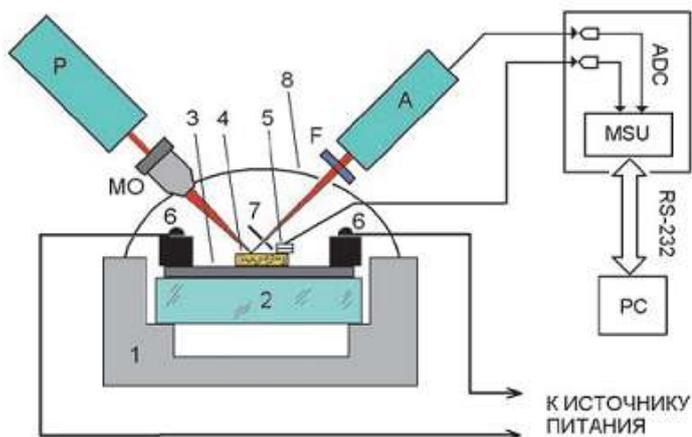


Рис. 2.8. Малогабаритный нагреватель, состыкованный с лазерным эллипсомером:  
 1 – основание; 2 – кварцевый пьедестал; 3 – кремниевый нагреватель;  
 4 – исследуемый образец; 5 – спай термопары; 6 – электрические контакты;  
 7 – диафрагма; 8 – защитный кожух; P, A – плечи эллипсометра;  
 МО – микрообъектив; F – светофильтр

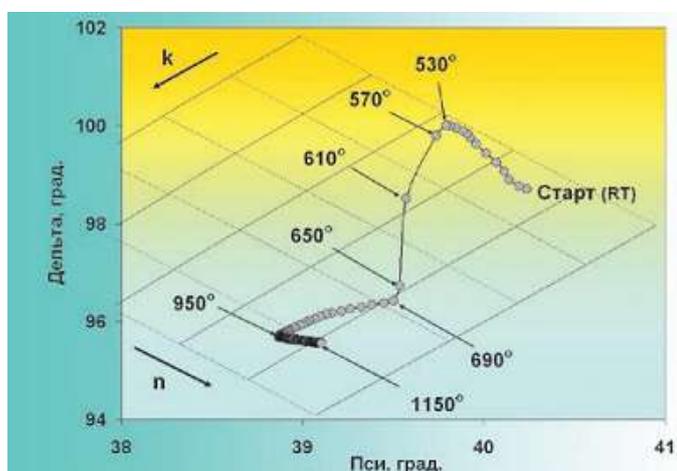


Рис. 2.9. Изменения эллипсометрических параметров, измеренные в процессе кратковременного нагрева пленки  $\text{SiO}_2$ , имплантированной ионами  $\text{Ge}^+$ . Резкий поворот в траектории вблизи температуры  $550^\circ\text{C}$  связан с отжигом радиационных дефектов

Системы пониженной размерности обладают уникальными физическими свойствами, которые могут заметно отличаться от свойств объемного материала.

В частности, сообщалось, что температура плавления германиевых нанокластеров на  $200^\circ\text{C}$  превышает температуру плавления объемного Ge.

С помощью лазерной эллипсометрии в реальном времени наблюдался процесс плавления тонких пленок Ge. Аморфная пленка германия толщиной 5 нм наносилась в установке молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) на структуру Si/SiO<sub>2</sub>, а сверху закрывалась слоем SiO<sub>2</sub>, выращенным плазмохимическим способом. В полученной структуре Si/SiO<sub>2</sub>/α-Ge/SiO<sub>2</sub> тонкий слой аморфного германия был зажат в диэлектрической матрице, которая оставалась термически стойкой во всем температурном интервале. На рис. 2.10 показаны зависимости эллипсометрических параметров от температуры.

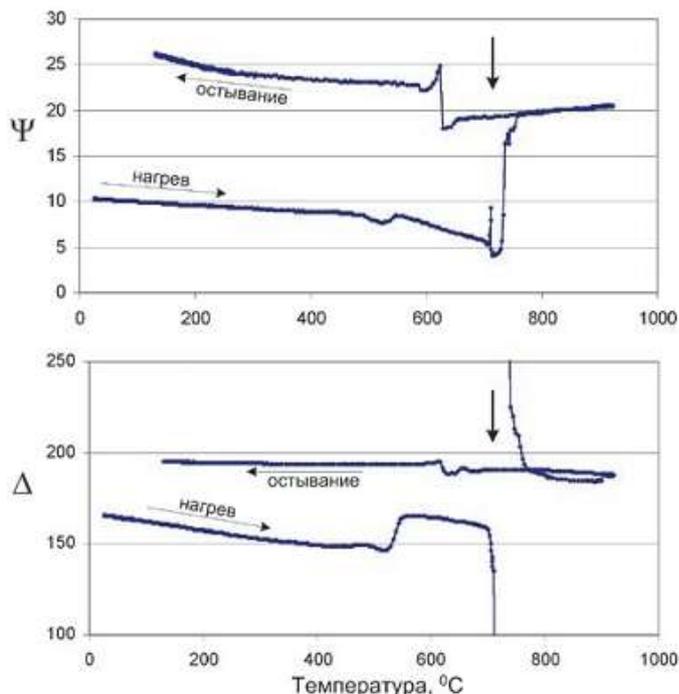


Рис. 2.10. Эллипсометрические параметры, измеренные в процессе нагрева тонкой пленки толщиной 5 нм аморфного Ge, зажатого между слоями SiO<sub>2</sub>. Стрелками показаны скачкообразные изменения в  $\psi$ ,  $\Delta$ , которые связаны с плавлением германиевой пленки при ее нагреве

Аналогичные скачки наблюдаются на стадии остывания и связаны с кристаллизацией слоя Ge, они измеряются в процессе кратковременного нагрева структуры Si/SiO<sub>2</sub>/α-Ge/SiO<sub>2</sub>. На начальном этапе нагрева до температуры 500 °С изменения эллипсометрических параметров происходили только за счет температурной зависимости оптических постоянных слоев. Заметные изменения наблюдаются на интервале 500–550 °С и связаны с частичной кристаллизацией аморфного германия. При температуре 700 °С наблюдаются скачкообразные изменения эллипсометрических параметров, свидетельствующие о резком изменении оптических свойств структуры. Полученные результаты в количественном отношении можно объяснить эффектом плавления пленки Ge, так как оптические постоянные расплава резко отличаются от

36

оптических постоянных кристаллической фазы. Интересно отметить, что аналогичный скачок, но в обратном направлении наблюдается при остывании структуры. При этом плавление пленки происходит при температуре, которая на  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ниже температуры плавления кристаллического Ge ( $937\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), а температура затвердевания оказывается еще более заниженной и равна приблизительно  $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Одним из эффективных примеров является применение эллипсометрии в технологии молекулярно-лучевой эпитаксии фоточувствительных структур на основе тройного соединения  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  (КРТ). Рост слоев КРТ происходит при сравнительно низкой температуре  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , поэтому использование дифракции электронов в качестве метода контроля становится малоэффективным, так как высокоэнергетичный электронный пучок приводит к локальному разогреву образца и к изменению условий роста в области зондирования (рис. 2.11). В отличие от этого, мягкое, невозмущающее воздействие света никак не сказывается на процессах эпитаксии. Эллипсометрия использовалась для контроля термической очистки поверхности GaAs, которая применяется на финишной стадии предэпитаксиальной подготовки подложек. На рис. 2.12 показано изменение параметра  $\Delta$  в зависимости от температуры отжига для (100)GaAs. Возрастание  $\Delta$  соответствует уменьшению толщины адсорбированных поверхностных слоев и оксидов. В температурном интервале  $500\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдается значительное возрастание  $\Delta$ , которое связано со слетом оксидного слоя и образованием атомарно чистой поверхности. Однако незначительный перегрев приводит к разложению образца и развитию морфологии поверхности. Этот процесс сопровождается резким уменьшением  $\Delta$ , как это показано одной из представленных кривых. Используя эллипсометрические измерения, можно в реальном времени контролировать процесс очистки поверхности и избежать ее огрубления.



Рис. 2.11. Изменения эллипсометрических параметров, измеренные на начальной стадии роста пленки КРТ. Из сравнения эксперимента с расчетной кривой определяется скорость роста. Огрубление поверхности, вызванное неоптимальными условиями роста, приводит к смещению кривой в сторону меньших значений параметра  $\Delta$

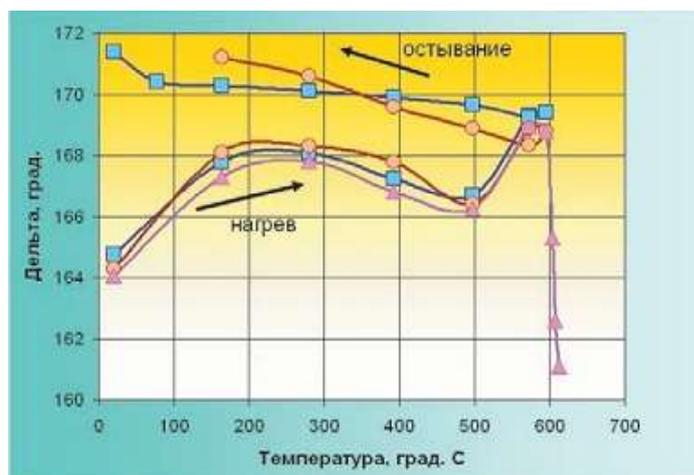


Рис. 2.12. Контроль термической очистки поверхности GaAs. Возрастание  $\Delta$  в температурном интервале до 200 °С связано с удалением адсорбированных слоев, а в интервале 500–600 °С – с удалением оксидов. Резкое падение  $\Delta$  при температуре выше 600 °С связано с огрублением поверхности из-за неконгруэнтного испарения

Одна из актуальных проблем вакуумного роста – это измерение температуры. Внутренние элементы вакуумной камеры (криопанели, нагреватели, источники молекулярных пучков) имеют существенно различающиеся температуры, что может создавать значительные температурные градиенты и затрудняет измерение температуры образца. Эллипсометрические измерения несут информацию о температуре непосредственно поверхности образца, так как глубина проникновения света, как правило, меньше микрона. В основе эллипсометрического измерения температуры лежит термооптический эффект – зависимость показателя преломления от температуры. Основываясь на этом, по эллипсометрическим данным удастся измерять температуру для таких материалов, как Si, GaAs с точностью до нескольких градусов.

Существует оригинальный эллипсометрический метод измерения температуры, основанный на интерференционном эффекте. В качестве датчика используется пленка ZnTe, выращенная на полупроводниковой подложке. При возрастании температуры изменяется фазовая толщина пленки, а это, в свою очередь, приводит к значительному изменению эллипсометрических параметров. Особенность рассматриваемого метода заключается в том, что эффект пропорционален геометрической толщине пленки и чувствительность можно сделать очень высокой, если использовать «толстые» (более одного микрона) пленки ZnTe. Данный материал выбран лишь потому, что для него край фундаментального поглощения находится вблизи энергии зондирующего света и обеспечивает тем самым самую большую величину термооптического эффекта. На рис. 2.13 показана расчетная кривая изменения эллипсометрических параметров при прогреве структуры ZnTe/GaAs с толщиной пленки

1,7 мкм. Эта кривая проградуирована в градусах Цельсия. Измерения, проведенные для такого образца в установке молекулярно-лучевой эпитаксии в режиме «нагрев – стабилизация», показали, что с ростом температуры эллипсометрические параметры смещаются вдоль расчетной кривой, и это позволило с высокой точностью измерить текущую температуру поверхности и откалибровать температурные режимы нагревателя. Разброс точек на рисунке представляет собой слабый дрейф температуры на финишной стадии ее стабилизации. Однако при различных температурах подложки из существенных преимуществ такого оптического метода измерения температуры можно выделить его безынерционность, в отличие, например, от термпарного метода, для которого время релаксации может составлять несколько секунд.

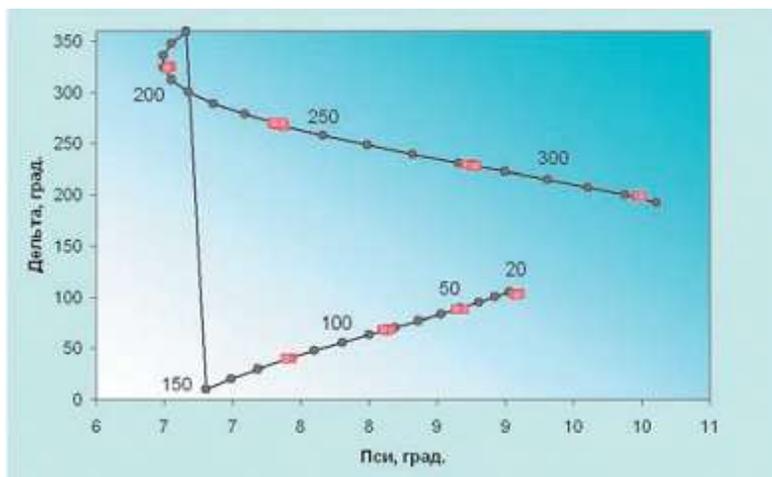


Рис. 2.13. Расчетная кривая показывает изменение эллипсометрических параметров при прогреве гетероструктуры ZnTe/GaAs. Цифры возле кривой – температура в градусах Цельсия. Группы символов – результаты измерения этого образца в вакуумной камере

Развитие нанотехнологий в настоящее время неразрывно связано с использованием прецизионных измерительных средств, предназначенных для эффективной диагностики и контроля создаваемых перспективных материалов и структур. К таким средствам по праву относятся эллипсометры, обладающие рядом весомых достоинств в области контроля тонкопленочных наноструктур, что определяет высокую эффективность их использования как при проведении научных исследований, так и непосредственно в технологическом контроле. Широкая область применения эллипсометрии – от нанoeлектроники до биотехнологий, а также наличие на рынке современной эллипсометрической аппаратуры делают метод оптической эллипсометрии чрезвычайно привлекательным и доступным для многих направлений тонкопленочных нанотехнологий.

### 3. ДИФРАКЦИЯ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Широкое распространение для контроля поверхности полупроводниковых подложек получили методы, в которых первичным пучком является пучок электронов с энергией 0,01–10 кэВ. Их поглощение сопровождается электромагнитным излучением и эмиссией вторичных электронов. Кривую энергораспределения, т.е. распределение вторичных электронов по энергиям, можно условно разбить на три области (рис. 3.1).

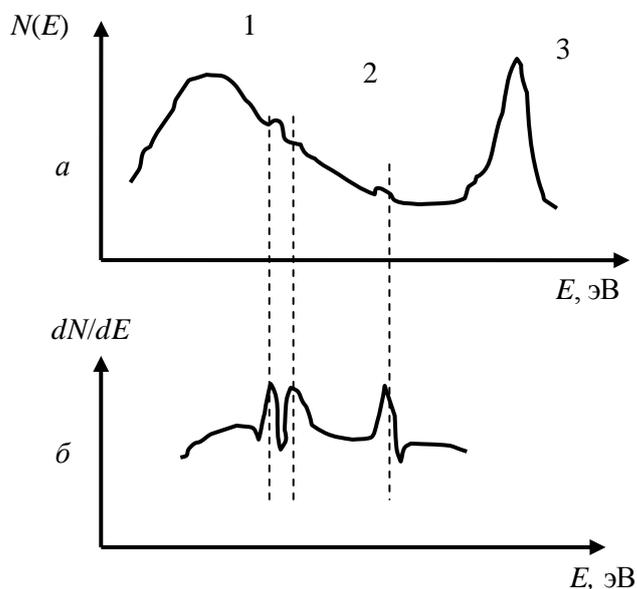


Рис. 3.1. Исходная (а) и дифференцированная (б) кривые энергораспределения вторичных электронов: 1 – собственно вторичные электроны; 2 – неупруго рассеянные электроны; 3 – упруго рассеянные электроны

Область 1 соответствует собственно вторичным электронам, т.е. электронам вещества, и характеризуется большим пиком с полушириной около 10 эВ; область 2 соответствует неупруго рассеянным первичным электронам, которые потеряли часть своей энергии в процессе многократных соударений и поэтому распределены в широком интервале энергий. В области 3 наблюдается узкий пик, соответствующий упруго рассеянным первичным электронам. Пики в области 1 вызваны собственно вторичными электронами, получившими определенные порции энергии в результате оже-процессов и называемыми оже-электронами. Оже-процессы происходят и при ионизации внутренних электронных оболочек рентгеновским излучением. Структура, появляющаяся около пика в области 3, связана с первичными электронами, потерявшими дискретные значения энергии (так называемые характеристические потери энергии электронов – ХПЭЭ). Более четко структура пиков

проявляется при дифференцировании кривой энергораспределения (см. рис. 3.1), причем для выявления спектров ХПЭЭ используется двойное дифференцирование.

На измерении тока упруго рассеянных первичных электронов с малой энергией (10–500 эВ) основан метод дифракции медленных электронов (ДМЭ). Несмотря на разработку других методов, ДМЭ остается основным и аппаратно наиболее простым методом исследования кристаллической структуры поверхности полупроводников. Метод ДМЭ использует упругое рассеяние электронных волн упорядоченной поверхностью кристалла, подчиняющееся условию Лауэ. В приборах для наблюдения ДМЭ (рис. 3.2) сфокусированный моноэнергетический пучок электронов формируется в электронной пушке и направляется на исследуемую поверхность кристалла. Дифракционные пучки движутся от кристалла к люминесцентному экрану, проходя через систему сеток, задерживающих неупруго рассеянные частицы и устраняющих искажения электронограмм. Между последней сеткой и экраном дифрагированные пучки дополнительно ускоряются до энергии 4–5 кэВ, что вызывает свечение люминофора и позволяет наблюдать и фотометрировать электронограммы ДМЭ (рис. 3.3).

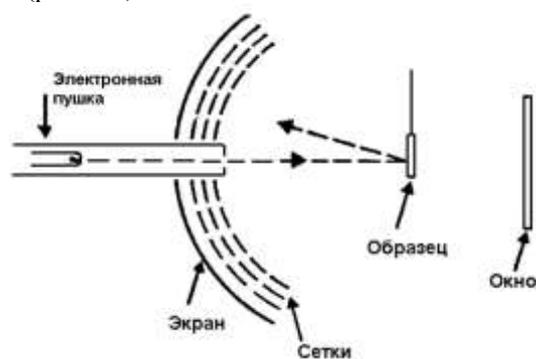


Рис. 3.2. Схема устройства для контроля структуры поверхности методом дифракции медленных электронов



Рис. 3.3. Дифрактометр установки молекулярно-лучевой эпитаксии «Катунь»

В методе ДМЭ используются электронные пучки, имеющие длину волны 4–5 Å. Угол падения обычно не превышает 30°. Направление и интенсивность дифракционных отражений определяется практически одним атомным слоем поверхности тела (плоской решеткой). Интенсивность оказывается достаточной для регистрации благодаря большой величине амплитуды рассеяния.

Условие дифракционного максимума для плоской (двумерной) решетки записывается в виде

$$d_{hk}(\cos\theta - \cos\theta_0) = \lambda_B, \quad (3.1)$$

где  $d_{hk}$  – расстояние между атомами на поверхности кристалла вдоль направления, лежащего в плоскости падения электронного луча;  $hk$  – индексы Миллера;  $\theta, \theta_0$  – углы скольжения падающего и отраженного пучков соответственно;  $\lambda_B$  – длина волны де Бройля электронов. При нормальном падении

$$d_{hk}\cos\theta = \lambda_B. \quad (3.2)$$

На экране, помещенном на расстоянии  $l$  от мишени, возникает рефлекс  $hk$ , удаленный от центра экрана на  $R_{hk}$ . Так как  $l/R_{hk} = \tan\theta$ , то

$$d_{nk} = \lambda_B / \cos\theta = \lambda_B \sqrt{\tan^2\theta + 1} = \lambda_B \sqrt{l^2 / R_{hk}^2 + 1}. \quad (3.3)$$

При  $l/R_{hk} \gg 1$  межатомное расстояние  $d_{hk} \approx \lambda_B (l/R_{hk})$ .

При расположении рефлексов на экране можно определить, на какую грань кристалла падает зондирующий пучок, поскольку каждой отражающей плоскости соответствует характерная дифракционная картина (рис. 3.4).

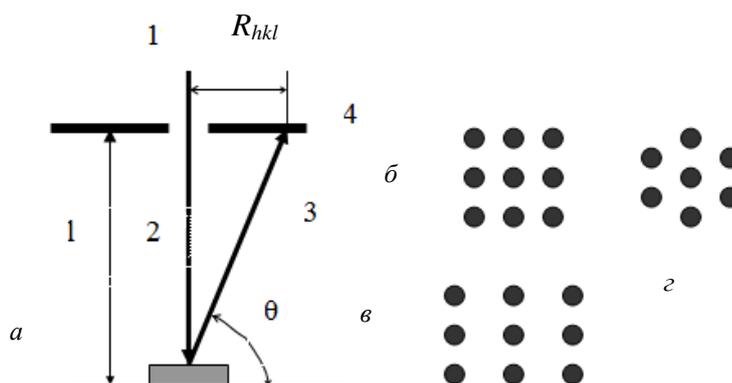


Рис. 3.4. Схема дифракции медленных электронов (а). Картины дифракции медленных электронов на плоскостях (111)( $\delta$ ), (110)( $\epsilon$ ), (101)( $z$ ) образца с ГЦК-решеткой: 1 – первичный пучок; 2 – образец; 3 – дифрагмированный пучок; 4 – экран

В формировании дифракционной картины участвует не вся облучаемая поверхность кристалла, а только та ее часть, которая находится в зоне пространственной когерентности  $d_c$ . В типичных случаях диаметр зоны не превышает 0,1–1 мкм. Неоднородности поверхности, большие по сравнению с  $d_c$ ,

не влияют на расположение рефлексов, а только вызывают уменьшение яркости последних за счет увеличения фона диффузно-рассеянных электронов.

Интенсивность дифракционных отложений медленных электронов существенно зависит от температуры. В приближении кинематической теории, не учитывающей многократное рассеяние и взаимодействие вторичных пучков с первичным, эта зависимость определяется фактором Дебая – Валлера. Исследование температурных эффектов в ДМЭ позволяет определить средние квадраты амплитуд колебаний поверхностных атомов и температуру Дебая.

В зависимости от энергии первичных электронов изменяется интенсивность и форма дифракционных пиков, могут возникнуть вторичные рефлексы на электронограммах с полуцелыми индексами (за счет двойных отражений). Характер указанных изменений дифракционной картины может содержать информацию о наличии и природе разнородных атомов в поверхностном слое, особенностях сопряжения поверхностного слоя с более глубокими слоями, о внутреннем потенциале кристалла и других.

Глубина проникновения медленных электронов не превышает средней длины свободного пробега электронов (0,5–3,0 нм), т.е. электронограммы ДМЭ формируются с участием лишь нескольких первых атомных слоев и дают информацию о кристаллической структуре поверхности. При этом, прежде всего, было установлено, что расположение атомов на чистых гранях полупроводников не соответствует их расположению в параллельных им атомных плоскостях объема. Причем периоды двумерных трансляций на поверхности могут быть намного больше, чем в плоскостях объема. На электронограммах ДМЭ это проявляется в виде дополнительных рефлексов, расположенных между дифракционными пятнами, соответствующими узлам решетки объема (см. рис. 3.4). Поверхность, очищенная в сверхвысоком вакууме ионной бомбардировкой с последующим отжигом, имеет элементарную ячейку, размеры которой в 7 раз больше, чем в плоскостях (111) объема. Такая структура обозначается как Si (111) –  $7 \times 7$  (кристалл, ориентация грани, размеры поверхностной ячейки по отношению к элементарным периодам объема). Обозначение GaAs (100) –  $4 \times 4$  показывает, что образующаяся на грани (100) суперструктура является центрированной, а обозначение  $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$   $R = 23,5^\circ$  указывает, что поверхностная структура повернута на угол  $23,5^\circ$  относительно решетки в объеме.

Первые интерпретации геометрического строения поверхности с помощью ДМЭ были сделаны в кинематическом приближении и позволили лишь установить симметрию и размеры поверхностных структур. Однако в последние годы достигнуты значительные успехи в динамической теории дифракции и разработке приемов, позволяющих значительно снизить роль эффектов, искажающих двумерную природу ДМЭ (многократное рассеяние, интерференция волн, отраженных разными плоскостями, и т.д.). Благодаря этому из анализа интенсивностей рефлексов можно получать информацию о расположении атомов в элементарной ячейке и межплоскостных расстояниях в поверхностных слоях. В настоящее время с помощью ДМЭ определяют

смещения атомов параллельно поверхности с точностью  $\pm 2$  нм, а по нормали к поверхности  $\pm 0,5$  нм.

Наряду с ДМЭ применяется и дифракция быстрых электронов (ДБЭ) на отражение. В методе ДБЭ пучок электронов с энергией 5–10 кэВ падает на поверхность под скользящим углом, достаточно малым для того, чтобы глубина проникновения электронов в вещество была незначительной и дифракция происходила в основном в поверхностном слое. ДБЭ широко используется для исследования структуры поверхностей при высоких температурах, например в процессе эпитаксиального выращивания. Его применение в просвечивающем электронном микроскопе позволяет получать изображения и картины дифракции.

При регистрации угловых распределений интенсивности дифракционных пучков с помощью ДМЭ и ДБЭ можно опознавать и количественно характеризовать различные типы дефектов поверхности, причем метод ДБЭ более чувствителен к микрорельефу поверхности, чем метод ДМЭ. Помимо улучшенного доступа к поверхности, обеспечиваемой геометрией ДБЭ, по сравнению с ДМЭ этот метод обладает и иными преимуществами при изучении эпитаксиального роста и других процессов на многослойных поверхностях. В частности, использование падения под углом скольжения делает этот метод чувствительным к качеству поверхности. Если ДМЭ выделяет хорошо упорядоченные области поверхности с ориентацией, близкой к средней ориентации поверхности, то электроны при скользящем падении будут проникать в шероховатости на поверхности, если они не являются микроскопически гладкими. Например, если эпитаксиальный рост или коррозия приводят к росту «островков» на поверхности, то на дифракционной картине появятся пятна, обусловленные электронной дифракцией на микрошероховатостях.

## 4. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ВТОРИЧНЫХ ИОНОВ

### 4.1. Физические основы

Масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ) – наиболее распространенный ионно-зондовый метод локального анализа состава твердых тел по спектрам вторичной ионной эмиссии.

МСВИ обладает рядом уникальных возможностей:

- 1) анализу можно подвергать любые твердые вещества без какой-либо специальной подготовки (металлы и сплавы, полупроводники, диэлектрики);
- 2) регистрируются все элементы от водорода до трансурановых;
- 3) идентификация изотопов не требует дополнительных усилий;
- 4) чувствительность анализа на современных приборах составляет по концентрации  $\sim 10^{12}$ – $10^{16}$  атомов примеси в  $1 \text{ см}^3$  ( $\sim 10^{-4}$ – $10^{-7}$  %), по расходу вещества  $\sim 10^{-14}$ – $10^{-15}$  г ( $\sim 10^{-6}$  монослоя);
- 5) возможность проводить послойный анализ материалов с высокой разрешающей способностью по глубине порядка 30–100 Å;
- б) идентифицируются не только отдельные элементы, но и их химические соединения.

В то же время метод имеет и некоторые недостатки:

- 1) трудность точного количественного определения элементного состава образца, связанная с зависимостью вероятности ионизации частиц от их окружения;
- 2) разрушающее воздействие пучка первичных ионов на исследуемый образец и, как следствие, возникновение эффектов, связанных с перемешиванием и сегрегацией элементов на поверхности.

Сфокусированный пучок первичных ионов, попадая на исследуемый образец, вызывает эмиссию вторичных ионов, тип которых определяется масс-спектрометром. При этом может быть получено увеличенное изображение поверхности в сфокусированных вторичных ионах выбранного типа, подобно тому как осуществляется наблюдение поверхности объектов в растровом электронном микроскопе или рентгеновском микроанализаторе. Поскольку вторичная ионная эмиссия (ВИЭ) сопровождается физическим распылением материала, метод МСВИ позволяет производить послойный анализ состава образцов. С этой целью при форсированном режиме бомбардировки первичным пучком удаляются поверхностные слои требуемой толщины, а анализ проводится при низкой скорости распыления.

Для возникновения ВИЭ необходимо, чтобы энергия ионов, бомбардирующих образец, превышала пороговое значение, определяемое типом этих ионов и составом образца. Коэффициенты ВИЭ, энергия и угловое распыление вторичных ионов зависят от параметров первичного пучка и угла падения его на мишень, а также от структурного состояния, состава и температуры образца.

Бомбардирующие ионы с энергией в несколько килоэлектронвольт вследствие рассеяния способны вызвать эмиссию вторичных ионов из слоя образца толщиной около 1 нм и диаметром порядка 10 нм, что характеризует предельное пространственное решение, обусловленное физическими факторами. Коэффициент вторичной ионной эмиссии  $S_A^\pm$ , т.е. число (положительных или отрицательных) ионов на один падающий ион для элемента  $A$  в матрице образца определяется выражением

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

где  $\gamma_A^\pm$  – отношение числа вторичных ионов (положительных или отрицательных) элемента  $A$  к полному числу нейтральных и заряженных распыленных частиц данного элемента, а  $C_A$  – атомная концентрация данного элемента в образце. Множитель  $S$  – полный коэффициент распыления материала (число атомов на один первичный ион). В него входят все частицы, покидающие поверхность, как нейтральные, так и ионы. Величины  $\gamma_A^\pm$  и  $S$  сильно зависят от состава матрицы образца. Типичные значения параметров  $\gamma_A^\pm - 10^{-5}-10^{-1}$ ;  $S - 1-10$ .

Среди вторичных частиц содержатся одноатомные ионы основного материала (преимущественно однозарядные), ионы кластеров (комбинаций) атомов основных элементов, ионы химических соединений и примесей.

Первым этапом анализа в МСВИ является идентификация пиков масс-спектра, т.е. установление их соответствия ионам указанных типов. Количественный анализ производится по величине ионного тока, фиксируемого детектором. В результате определяются коэффициенты вторичной эмиссии ионов каждого типа для исследуемого образца ( $K_i$ ) и для эталона ( $K_{Эi}$ ) с известной концентрацией элементов ( $C_{Эi}$ ). Неизвестная концентрация  $i$ -го элемента при ее линейной связи с  $K_i$  находится по формуле

$$C_i = \xi \cdot (K_i / K_{Эi}) \cdot C_{Эi}, \quad (4.2)$$

где  $\xi$  – поправочный коэффициент, учитывающий экспериментальные условия. В случае нелинейной зависимости  $K_i$  от  $C_i$  необходимо построение градуировочных кривых.

Расшифровка сложных масс-спектров и обработка данных количественного анализа осуществляются с помощью ЭВМ.

Получение спектра масс пучка заряженных частиц основано на их отклонении электрическими и (или) магнитными полями. Величина отклонения поперечным электрическим полем обратно пропорциональна  $(m/q)v^2$ , а поперечным магнитным полем –  $(m/q)v$ , где  $m$ ,  $q$ ,  $v$  – масса, заряд и скорость частицы соответственно. Измерив эти отклонения, можно вычислить отношение  $m/q$  и  $v$ . Векторы электрического и магнитного полей могут быть либо параллельными, либо перпендикулярными друг другу.

Масс-спектры представляют собой зависимость интенсивности выделенного пучка частиц с данным  $m/q$  от величины этого отношения. Ион с массой  $m_1$  и зарядом  $q_1$  дает в спектре такую же линию, как и ион с массой  $m_2 = nm_1$  и зарядом  $q_2 = nq_1$  ( $n$  – целое число).

Масс-спектры многих веществ изучены достаточно подробно и собраны в специальных атласах.

## 4.2. Аппаратная реализация

Установки для ионного микроанализа содержат: источник и систему фокусировки пучка первичных ионов; устройства для сбора и фокусировки вторичных ионов; масс-спектрометр с системой регистрации тока вторичных ионов; устройства для формирования, наблюдения и документирования изображений поверхности, исследуемых объектов во вторичных ионах выбранного типа (рис. 4.1).

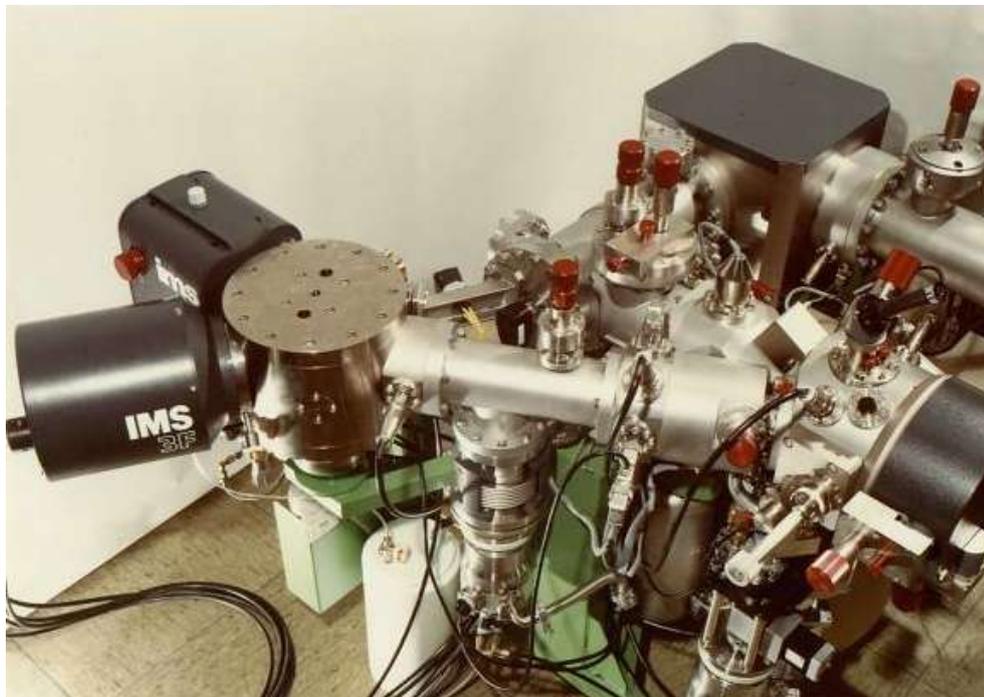


Рис. 4.1. Установка для анализа методом вторично-ионной масс-спектропии Cameca IMS3f Magnetic

В качестве ионных источников чаще всего применяются дуоплазматроны, дающие интенсивные пучки как положительных, так и отрицательных ионов.

При бомбардировке образца ионами поверхностные слои разрушаются, и поэтому измерение относительного содержания продуктов распыления представляет собой прямой метод определения состава разрушенного слоя. Распыленные частицы испускаются в виде нейтральных атомов, находящихся в различных возбужденных состояниях в виде положительных и отрицательных ионов, заряженных однократно и многократно, и в виде кластеров. Отношение числа ионов к числу нейтральных частиц может изменяться для одного и того же образца на несколько порядков, в зависимости от состояния поверхности. Анализ продуктов распыления является самым чувствительным

методом исследования поверхности. Обычно он используется при измерениях малых концентраций чужеродных атомов в твердых телах.

В зависимости от способа получения и обработки ионного сигнала можно выделить три типа устройств для МСВИ: ионные масс-спектральные микроскопы, ионные микрозонды и растровые ионные микроскопы.

Структурная схема ионного масс-спектрального микроскопа приведена на рис. 4.2.

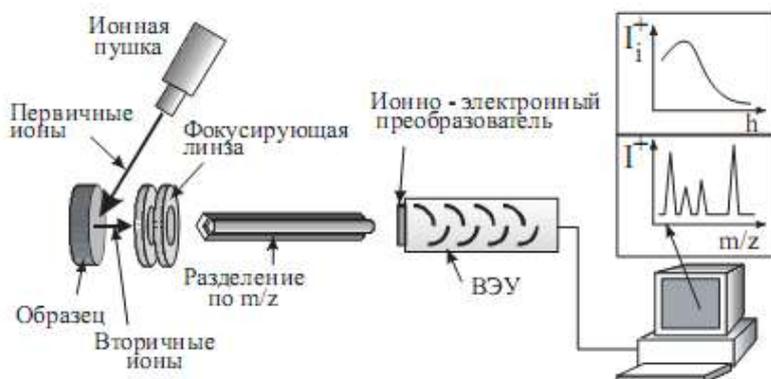


Рис. 4.2. Схема установки для масс-спектрометрии вторичных ионов

Вторичные ионы различных сортов, испускаемые образцом, ускоряются и фокусируются фильтром. Увеличенное ионное изображение бомбардируемой поверхности фильтруется масс-спектрометром, на выходе из которого получается изображение, сформированное ионами уже только одного, выбранного сорта. Это изображение передается в систему, преобразующую его в электронное изображение. Таким образом, микроскоп дает увеличенную картину распределения элемента выбранного сорта по поверхности образца. Переустройство масс-спектрометра, можно получить картину распределения любого интересующего элемента.

В ионных микрозондах первичный ионный пучок фокусируется на возможно меньшем участке поверхности образца. Первичный пучок ионов перемещают по поверхности исследуемого образца синхронно с разверткой луча кинескопа. Таким образом, осуществляется исследование локальной концентрации элементов в различных точках образца.

Чувствительность детекторов, устанавливаемых в современных приборах для МСВИ, достаточно велика (например, существуют вторичные электронные умножители, способные зарегистрировать практически каждый ион). При фото- или визуальной регистрации повышение чувствительности достигается с помощью накопления сигнала.

Пределы обнаружения элементов определяются не только чувствительностью регистрирующей аппаратуры, но и масс-спектральным разрешением установки, а также коэффициентом вторичной ионной эмиссии.

Для МСВИ используются масс-спектрометры с высокой разрешающей способностью

$$R = (m/q) / \Delta(m/q) > 1000. \quad (4.3)$$

В некоторых случаях требуется разрешение до 19500.

В установках для изучения поверхностных явлений (адсорбции, окисления) создается сверхвысокий вакуум ( $10^{-7}$ – $10^{-8}$  Па), обеспечивается чистота первичного пучка и поверхности образца, что предупреждает возникновение неконтролируемых химических процессов и имплантации примесей. В приборах для общего, послойного и локального поверхностного анализа обеспечивается вакуум не хуже  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  Па.

#### **4.3. Основные характеристики и область применения масс-спектропии вторичных ионов**

МСВИ является наиболее универсальным и прямым методом анализа элементного состава твердых тел. С его помощью могут быть определены все элементы периодической системы, включая водород, а также их изотопы. Наиболее перспективной областью применения МСВИ является контроль слоистых композиций. Главная особенность МСВИ – очень высокая чувствительность. Пределы обнаружения по концентрации элементов достигают  $10^{-7}$  %, по массе –  $10^{-16}$  г. Минимальный анализируемый объем вещества –  $10^{-14}$  см<sup>3</sup>.

Пространственное разрешение ограничено рассеянием первичных ионов в образце, хроматическими aberrациями ионной оптики и зависит от задаваемой чувствительности анализа. Поверхностная локальность определяется аппаратными факторами и не превышает 1 мкм (сопоставима с локальностью РСМА (рентгеноспектрального микроанализатора)), а послойное разрешение в пределе достигает 1 нм, приближаясь к разрешению в методе ЭОС (электронной оже-спектропии). Однако количественный ионный анализ по достоверности уступает РСМА.

МСВИ применяется для исследования распределения интересующих частиц по поверхности и глубине образца, определения коэффициентов диффузии, влияния изотопного замещения состава на свойства твердых тел.

Спектры как положительных, так и отрицательных вторичных ионов имеют сложную структуру, так как создаются не только однократно или многократно заряженными ионами, но и всеми другими ионизированными кластерами. Как показано на рис. 4.3, спектр масс, полученный при бомбардировке Al ионами Ag, образован не только однократно, но и трехкратно ионизированными атомами, а также кластерами из двух, трех и четырех атомов. Однако в большинстве случаев преобладает выход однократно ионизированных атомов.

Методом МСВИ можно проводить количественный и полуколичественный анализ всех элементов от водорода до урана. Минимально обнаруживаемые концентрации в зависимости от определяемого элемента, матрицы, в которой он определяется, и используемого первичного пучка могут меняться на

несколько порядков. При наличии соответствующих эталонов точность количественного анализа с помощью МСВИ может достигать 10–15 %.

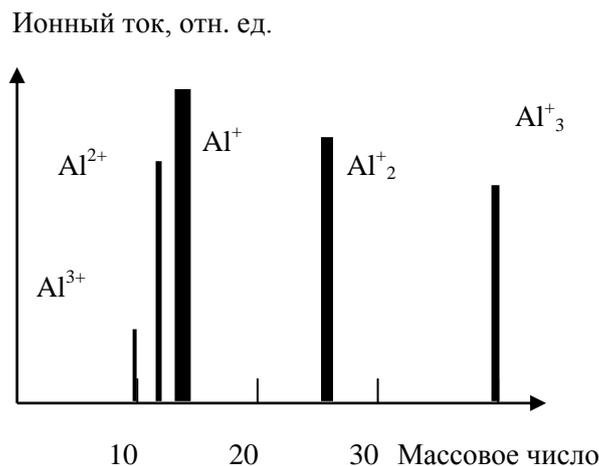


Рис. 4.3. Спектр вторичных ионов, получаемый при бомбардировке Al ионами Ar

Поскольку бомбардировка образца первичными ионами приводит к сплошному распылению мишени, метод МСВИ – масс-спектропии вторичных ионов, позволяет определять изменение концентраций элементов с глубиной. Для этой цели измеряют ток вторичных ионов от времени бомбардировки, а затем проводят перерасчет временной шкалы в глубину травления:  $z = vt$ . Скорость травления определяется по формуле

$$v = \frac{\Delta z}{\Delta t} = \frac{\Delta V / A}{\Delta t} = \frac{\Delta m}{\rho A \Delta t} = \frac{N^B m}{\rho A \Delta t} = \frac{Y S I^n A \Delta t m}{e \rho A \Delta t} = \frac{Y I^n m}{e \rho}, \quad (4.4)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $m$  – масса атома мишени,  $\rho$  – плотность мишени,  $A$  – площадь бомбардирующей поверхности. Если  $v$  постоянна, то глубина  $z$  прямо пропорциональна длительности бомбардировки  $z = vt$ .

Метод МСВИ может успешно применяться и для фазового анализа веществ. Вероятность ионизации атома зависит от фазы вещества, в состав которого он входит, поэтому даже при неизменной концентрации ток на детекторе будет зависеть от того, какая именно фаза распыляется в данный момент. Если образец состоит из нескольких фаз, то по временным спектрам можно определить глубину залегания той или иной фазы.

При анализе элементного и фазового состава образцов необходимо учитывать эффект предпочтительного распыления, который заключается в том, что коэффициенты распыления различных элементов  $Y_i$  сложного вещества несколько различаются. Величина  $Y_i$  зависит от массы элемента и его энергии связи с поверхностью. Например, при бомбардировке вещества, состоящего из двух элементов  $A$  и  $B$  с одинаковыми концентрациями – 1/2 и на поверхности и в объеме, имеющих одинаковую вероятность ионизации, но с различ-

ными коэффициентами распыления:  $Y_A = 1$ ,  $Y_B = 2$ , в начальный момент времени  $I_B^+ = 2I_A^+$ . В стационаре же будет распыляться одинаковое число атомов  $A$  и  $B$ , таким образом,  $I_B^+$  станет равным  $I_A^+$ . Концентрации элементов  $A$  и  $B$  на поверхности станут при это равными  $1/3$  и  $2/3$  соответственно. Кроме того, предпочтительное распыление, изменяющее состав поверхностного слоя, также влияет на вероятности ионизации компонентов. Для уменьшения этого эффекта обычно проводят нормировку интенсивности тока одного компонента на интенсивность тока другого, получая тем самым зависимость относительного изменения концентраций для выбранных компонентов.

## 5. ЭЛЕКТРОННАЯ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ

### 5.1. Физические основы

Метод электронной оже-спектроскопии (ЭОС) основан на определении энергии и интенсивности потока электронов Оже, испускаемых твердыми телами при их бомбардировке первичным электронным пучком. Схемы некоторых оже-переходов приведены на рис. 5.1.

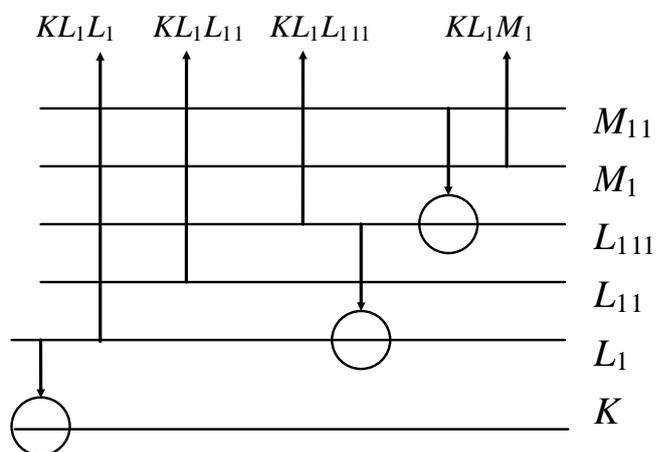


Рис. 5.1. Схемы и обозначения некоторых переходов ОЖЕ

Рассмотрим механизм генерации и характеристики спектра оже-электронов.

Когда энергия бомбардирующего электрона больше критической энергии возбуждения  $E_C$  некоторой внутренней оболочки атома мишени, электрон из этой оболочки в результате соударения может выйти за пределы атома. Образующаяся первичная вакансия очень быстро (за  $10^{-14}$ – $10^{-16}$  с) заполняется электроном одной из вышележащих оболочек, в которой, таким образом, создается вторичная вакансия. Высвобождающаяся при этом энергия либо расходуется на испускание кванта характеристического рентгеновского излучения (радиационный переход), либо передается электрону еще более высоко лежащей оболочки (безизлучательный, или оже-переход). Поскольку в последнем случае передаваемая энергия оказывается больше энергии связи электрона, он покидает атом, который становится двукратно ионизованным. Если кинетическая энергия электрона, оторвавшегося от атома, достаточна для преодоления поверхностного потенциального барьера материала мишени, то электрон эмиттируется с поверхности в вакуум. Это и есть электрон Оже (табл. 5.1).

Возможные оже-переходы

Рентгеновский спектр	Оптический спектр	Вакансии	$n$	1	$m$	$s$
$M_{V1}$	$3d_{5/2}$	4	3	2	$\pm 2$	$\pm 1/2$
$M_V$	$3d_{3/2}$	4	3	2	$\pm 1$	$\pm 1/2$
$M_{IV}$	$3d_{1/2}$	2	3	2	0	$\pm 1/2$
$M_{III}$	$3p_{3/2}$	4	3	1	$\pm 1$	$\pm 1/2$
$M_{II}$	$3p_{1/2}$	2	3	1	0	$\pm 1/2$
$M_I$	$3s_{1/2}$	2	3	0	0	$\pm 1/2$
$L_{III}$	$2p_{3/2}$	4	2	1	$\pm 1$	$\pm 1/2$
$L_{II}$	$2p_{1/2}$	2	2	1	0	$\pm 1/2$
$L_I$	$2s_{1/2}$	2	2	0	0	$\pm 1/2$
$K$	$1s$	2	1	0	0	$\pm 1/2$

Так же, как и кванты характеристического рентгеновского излучения, оже-электроны имеют дискретный энергетический спектр, линии которого образуют серии и группы. Серия обозначается символом первоначально ионизованной оболочки, а группа – символами оболочек, ионизованных в конечном состоянии. Например, если первичная вакансия образуется в  $K$ -оболочке и заполняется электроном из подоболочки  $L_{II}$ , а оже-электрон испускается из подоболочки  $M_I$ , то линия относится к  $K$ -серии,  $L_{II}M_I$ -группе и обозначается  $KL_{II}M_I$ . Электрон Оже может быть вырван также из валентной зоны металла ( $V$ ), в этом случае возможны, например, переходы типа  $KL_V$ ,  $KVV$ .

Кинетическая энергия оже-электрона, соответствующего линии  $ABD$  элемента с атомным номером  $Z$ , приближенно может быть представлена в виде

$$E_{\text{оже}}(Z) = E_A(Z) - E_B(Z) - E_D(Z+1) - A_{\text{вых}}, \quad (5.1)$$

где  $E_A(Z)$ ,  $E_B(Z)$  – энергии связи электронов в оболочках (подоболочках)  $A$  и  $B$  атома данного элемента,  $E_D(Z+1)$  – энергия связи электрона в  $D$  – подоболочке атома следующего элемента ( $Z+1$ ),  $A_{\text{вых}}$  – работа выхода электрона из исследуемого материала. Смысл использования в выражении (5.1) значения  $E_D$  для ( $Z+1$ )-го элемента заключается в следующем. Схематически можно представить, что электроны внешних оболочек движутся в электрическом поле, создаваемом ядром и электронами внутренних оболочек. Удаление одного из внутренних электронов приводит к увеличению на единицу заряда, сосредоточенного внутри оболочек, охватывающих образовавшуюся вакансию. Поэтому электрон  $D$ -оболочки атома  $Z$  при наличии вакансии в его более глубокой оболочке  $B$  находится в поле, примерно эквивалентном полю атома ( $Z+1$ ).

При более точных расчетах вводится ряд поправок, учитывающих влияние вакансий на энергетические уровни оболочек, а также зависимость положения, ширины и формы линий оже-электронов от химических связей и особенностей зонного спектра твердых тел. В соединениях спектральные

линии элементов смещаются относительно их положений в чистых веществах (химический сдвиг) и изменяют свою форму (рис. 5.2).

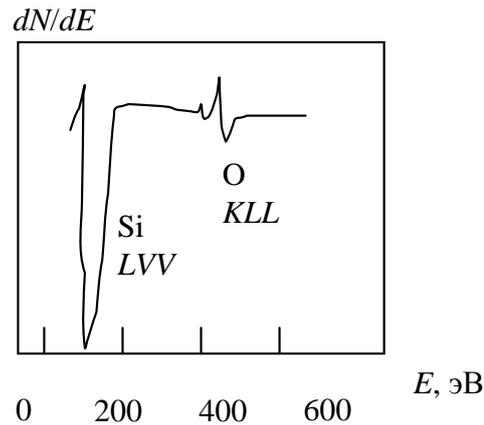


Рис. 5.2. Оже-спектр монокристалла кремния Si (111) после адсорбции монослоя кислорода

Эффект Оже наблюдается у всех элементов, кроме водорода и гелия, так как для оже-перехода необходимы три электрона. Относительная вероятность оже-переходов, конкурирующих с радиационными переходами, уменьшается при возрастании  $Z$ , составляя приблизительно 95 % для легких элементов и около 10 % — для тяжелых.

Энергия оже-электронов различных атомов лежит в интервале от единиц электронвольт до нескольких килоэлектронвольт и не зависит от энергии первичного электронного пучка. Последняя определяет только возможность и вероятность образования первичных вакансий в соответствующих оболочках.

Для анализа элементов с  $3 \leq Z \leq 14$  наиболее удобны переходы  $KLL$ , для элементов с  $15 \leq Z \leq 39$  — переходы  $LMM$ , для элементов с  $40 \leq Z \leq 79$  — переходы  $MNN$ .

Плотность тока оже-электронов, относящихся к линии  $ABD$  ( $J_{ABD}$ ), при некоторых допущениях может быть представлена следующим образом:

$$J_{ABD} = J_0 c h F_b F_r W_{ABD} \sigma_A (E_0 / E_A), \quad (5.2)$$

где  $J_0$  — плотность тока пучка бомбардирующих электронов,  $c$  — концентрация атомов исследуемого элемента,  $h$  — глубина выхода электронов Оже,  $F_b$  — фактор обратного рассеяния,  $F_r$  — фактор шероховатости поверхности образца,  $W_{ABD}$  — вероятность данного оже-перехода,  $\sigma_A$  — сечение ионизации,  $A$  — оболочки атома,  $E_0$  — энергия первичных электронов,  $E_A$  — энергия связи электрона  $A$  оболочки.

Количественный анализ химического состава материала основан на предположении о прямо пропорциональной зависимости интенсивности линии (плотности тока) оже-электронов от концентрации  $c$  атомов анализируе-

мого элемента. В силу влияния ряда физических и аппаратурных факторов это предположение справедливо только при достаточно малых значениях  $c$ .

Важным параметром, определяющим локальность анализа, является глубина выхода оже-электронов  $h$ , которая очень мала по сравнению с глубиной проникновения первичных электронов. Величина  $h$  зависит от свойств материала, энергии оже-перехода и обычно лежит в интервале от 4 до 30 Å. Максимум сечения ионизации  $\sigma_A$  достигается так же, как и в рентгеноспектральном анализе, при  $E_0/E_A \approx 3 \pm 0,5$ .

Наибольшая эффективность генерации оже-электронов имеет место, когда угол падения первичного пучка на мишень составляет 70–80°, а максимум углового распределения испускаемых оже-электронов наблюдается в направлении нормали к поверхности.

Для проведения количественного анализа состава материалов необходимо либо теоретически рассчитать параметры, определяющие плотность тока оже-электронов (5.2), либо сопоставить интенсивность линий спектра исследуемого образца с интенсивностью линий эталонных образцов известного состава. Возможно также использование градуировочных кривых, построенных с помощью других, независимых методов анализа.

## 5.2. Аппаратная реализация

Наиболее распространенным средством возбуждения переходов Оже в атомах является бомбардировка мишени электронным пучком, хотя в принципе для этой цели могут быть использованы также ионы и фотоны. Преимуществом спектрометров с электронным возбуждением является возможность получения высокой интенсивности анализируемого излучения и относительно небольшая стоимость. На рис. 5.3 приведен внешний вид современной установки для оже-спектроскопии.

В упрощенном виде функциональная схема оже-спектрометра представлена на рис. 5.4. Образец, электронная пушка, анализатор вторичных электронов и детектор размещаются в сверхвысоковакуумной камере. С целью обеспечения чистоты и стабильности состояния поверхности образца вакуум должен быть не хуже  $1,3 \cdot 10^{-8}$  Па. В современных установках имеются дополнительные ионные пушки для очистки и распыления поверхностных слоев мишеней, системы термической обработки, приспособления для разламывания или скалывания образцов в вакууме. Установка и смена образцов осуществляются через систему шлюзования.

Рассмотрим принцип работы анализатора в виде квазисферического конденсатора с четырьмя сетками (рис. 5.6).

Электроны, создаваемые электронной пушкой с заземленным анодом, бомбардируют поверхность образца и вызывают эмиссию вторичных электронов. Образец располагается в центре кривизны сеток и имеет потенциал Земли. Первая сетка также заземлена, поэтому вторичные электроны движутся в ней в бесполовом пространстве в радиальных направлениях. Между второй и первой сетками прикладывается тормозящее электроны напряжение  $V_T$ ,

которое медленно изменяется от нуля до потенциала катода электронной пушки по линейному закону. Одновременно на вторую сетку подается небольшое по амплитуде модулирующее напряжение с частотой в несколько килогерц. Третья сетка накоротко соединяется со второй сеткой. Применение двух тормозящих сеток снижает проникновение электрического поля сквозь ячейки и повышает разрешение анализатора. Четвертая сетка, предназначенная для уменьшения емкости между коллектором и тормозящими сетками, заземляется. На коллектор подается положительный потенциал в несколько сотен вольт относительно Земли, предотвращающий вторичную электронную эмиссию с поверхности коллектора. Коллектор может иметь люминесцентное покрытие и использоваться не только для регистрации тока, но и для наблюдения дифракции медленных электронов.



Рис. 5.3. Внешний вид установки электронной оже-спектроскопии Scanning Auger Nanoprobe PHI-680 Physical Electronics

Вторичные электроны с энергией  $E < eV_T$  отталкиваются второй и третьей сетками и не попадают на коллектор. Электроны же, имеющие энергию  $E > eV_T$ , проходят сквозь сетки и создают на коллекторе ток  $i_K$ , пропорциональный числу прошедших электронов:

$$i_K(V_T) = k \int_{eV_T}^{\infty} N(E) dE, \quad (5.3)$$

где  $N(E)$  – функция распределения вторичных электронов по энергии,  $k$  – коэффициент пропорциональности.

В растровых оже-спектрометрах, позволяющих изучать распределение элементов по поверхности образцов, используются узкополосные энергетические фильтры, пропускающие на коллектор электроны с энергией, лежащей в узком интервале значений.

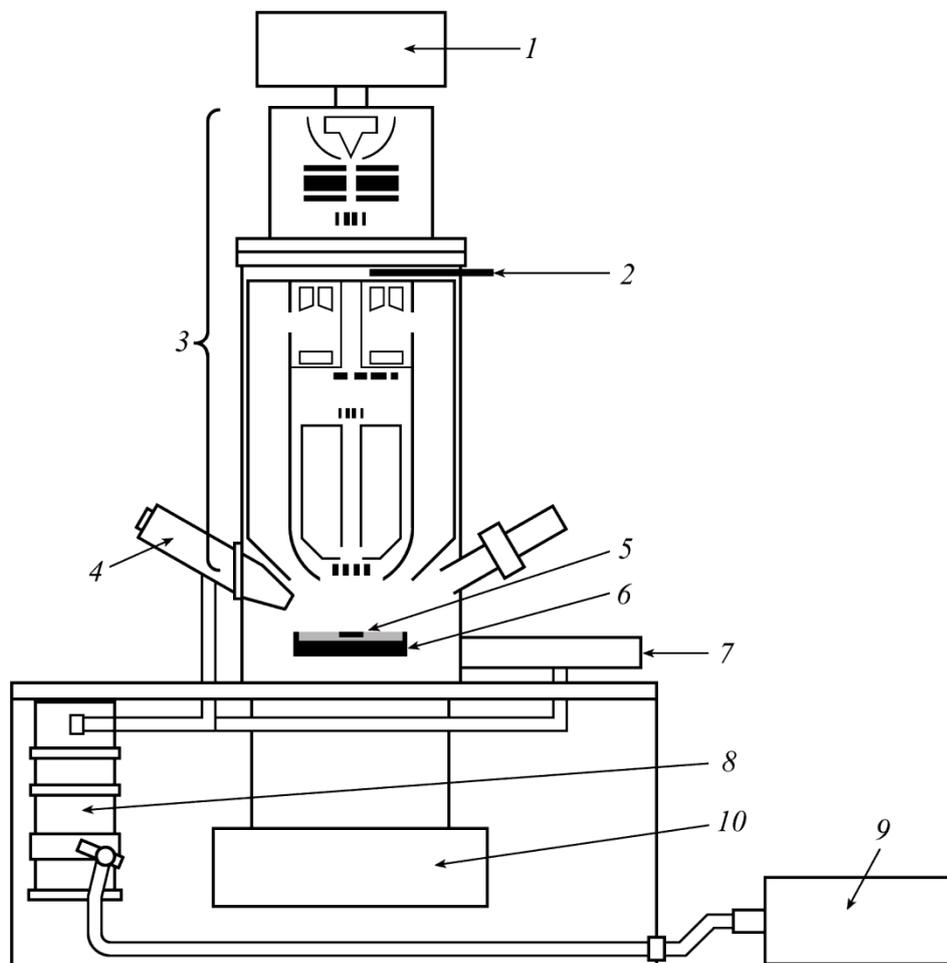


Рис. 5.4. Схема установки оже-спектроскопии РНИ-680: 1 – ионный насос электронной пушки; 2 – изолирующий клапан (механический); 3 – энергоанализатор типа цилиндрическое зеркало и электронная пушка; 4 – ионная пушка; 5 – образец; 6 – устройство для закрепления образца; 7 – шлюз для установки образца; 8 – турбомолекулярный насос; 9 – электромеханический насос; 10 – ионный насос рабочей камеры

В оже-спектрометрах применяются энергоанализаторы различных типов, например зеркальный (рис. 5.5) или квазисферический (рис. 5.6).

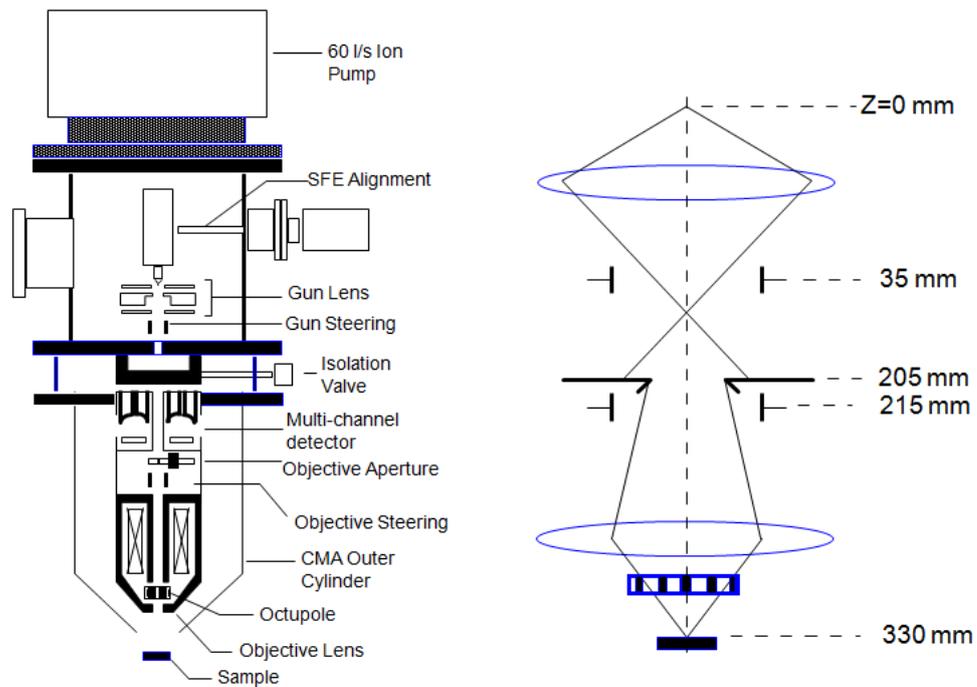


Рис. 5.5. Устройство цилиндрического анализатора электронов

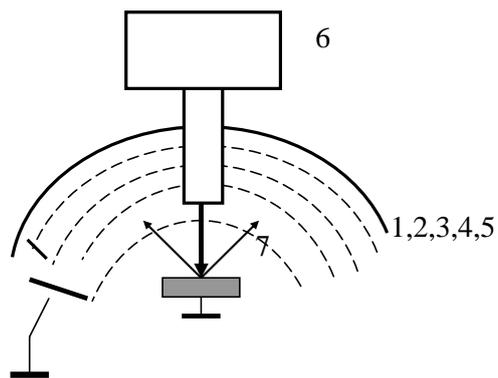


Рис. 5.6. Схема квазисферического электронного анализатора с тормозящим полем: 1, 2, 3, 4 – сетки; 5 – коллектор электронов; 6 – электронная пушка; 7 – образец



5.7. Исследуемый образец в электронном оже-спектрометре  
(съемка через смотровое окошко)

### 5.3. Основные характеристики и области применения оже-спектроскопии

Электронная оже-спектроскопия является уникальным методом анализа состава тончайших поверхностных слоев металлов и полупроводников. Получаемая с помощью электронов Оже информация относится к двум-четырем атомным слоям. По сравнению с методом РСМА локальность ЭОС по глубине выше на 3 порядка, а поверхностная локальность – на 1–2 порядка. Еще одним преимуществом ЭОС является более высокая эффективность анализа легких элементов ( $Z = 3–10$ ). Пределы обнаружения практически всех элементов составляют 0,1–0,01 % (по массе). Абсолютная чувствительность метода достигает  $10^{-14}$  г, или  $10^{12}$  атом/см<sup>2</sup>.

По тонкой структуре оже-спектров, форме и сдвигу спектральных линий могут быть определены химические изменения, происходящие с поверхностными атомами. Например, при окислении поверхности металлов химический сдвиг можно наблюдать, начиная с концентрации кислорода, соответствующей толщине в 0,5 монослоя.

Погрешность расчетных способов количественного анализа может достигать 50 %, поскольку большинство параметров, входящих в выражение (5.2), не известны с достаточной степенью точности. Эталонные способы обеспечивают точность анализа в 5–10 %.

С помощью ЭОС могут быть построены профили распределения химического состава по толщине. В области толщин до 2 нм для этого используются зависимости интенсивности оже-пиков от угла падения первичного пучка или от энергии электронов Оже. Анализ распределения элементов на большой глубине осуществляется путем регистрации оже-спектров по мере удаления поверхностных слоев образца с помощью ионной бомбардировки.

Для изучения распределения элементов по поверхности измеряется интенсивность определенного оже-пика при пространственном сканировании по исследуемой поверхности электронного зонда диаметром 0,03–3 мкм.

ЭОС используется для исследования электронной зонной структуры материалов, процессов диффузии и ионной имплантации, сегрегации примесей, химических реакций на поверхности, механизмов катализа, процессов адсорбции и десорбции, эпитаксиального роста пленок, качества очистки поверхностей в микроэлектронной технологии и т.д.

Известно, что ионное распыление вызывает изменение состава в поверхностном слое вследствие поверхностной сегрегации и преимущественного распыления. Но по сравнению с методом обратного резерфордовского рассеяния оже-анализ с послойным распылением дает лучшее разрешение по глубине как тяжелых, так и легких элементов.

На рис. 5.8 показаны результаты, полученные измерениями с помощью оже-спектроскопии для образца, приготовленного осаждением слоя никеля толщиной 1000 Å на поверхность (100) InP и отжигом при температуре 250 °С в течение 30 мин. Длинный хвост сигнала никеля, тянущийся заметно дальше области границы раздела, явно является артефактом процесса распыления, поскольку граница раздела Ni–InP резкая, что можно заключить по заднему краю сигнала никеля в спектре обратного резерфордовского рассеяния. После отжига подложка частично вступает в реакцию с внешним слоем никеля на слое  $In_xP_yNi_z$ . Слой никеля и прореагировавший слой InPNi отчетливо видны в спектре оже-электронов, в котором отношение выходов P–In равно 2/1.

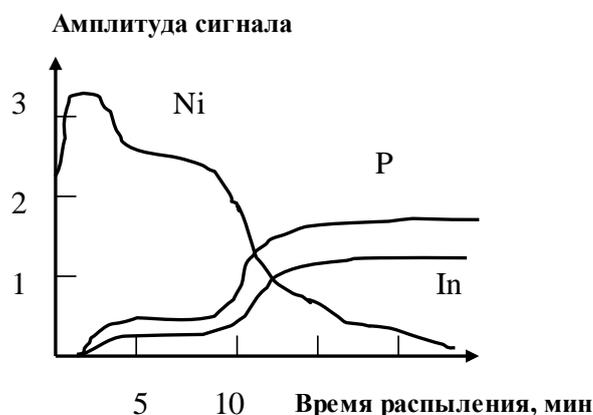


Рис. 5.8. Профиль концентраций в системе Ni-InP после отжига при температуре 250 °С в течение 30 минут

## 6. РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

### 6.1. Физические основы

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является одним из основных методов электронной спектроскопии для анализа химических связей на поверхности твердых тел. Метод основан на измерении спектра кинетической энергии ( $E_k$ ) электронов, вылетающих из исследуемого образца при его облучении потоком фотонов с известной (и достаточно большой) энергией. В зависимости от типа источника излучения и, соответственно, энергии квантов ЭСХА подразделяют на ультрафиолетовую электронную спектроскопию ( $h\nu = 10\text{--}40$  эВ) и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию ( $h\nu = 1,2\text{--}1,5$  кэВ).

Рентгеновские фотоны вызывают ионизацию внутренних и внешних электронных оболочек атомов. Образующиеся вакансии во внутренних оболочках в течение  $10^{-16}$  с заполняются электронами из вышележащих оболочек, и атом переходит в основное состояние, испуская характеристическое рентгеновское излучение или электроны Оже (рис. 6.1).

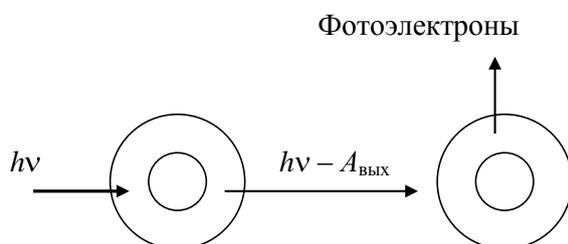


Рис. 6.1. Процесс, на котором основан метод РФЭС

Из уравнения Эйнштейна для фотоэффекта может быть найдена энергия ионизации, или энергия связи  $E_{\text{св}}$ , электронов для каждого  $n$ -го состояния атомной системы, если известна энергия кванта излучения и измерена кинетическая энергия вырванного им фотоэлектрона:

$$(E_{\text{св}})_n = h\nu - (E_k)_n - A_{\text{вых}}, \quad (6.1)$$

где  $A_{\text{вых}}$  – работа выхода для исследуемого материала.

Сопоставляя полученные значения энергии с таблицей внутренних энергетических уровней атомов, можно определить сорт атома (элемент) и электронные уровни, которым соответствуют наблюдаемые линии фотоэлектронного спектра. По интенсивности спектральных линий может быть осуществлен количественный анализ состава исследуемого материала.

Регистрируемая интенсивность потоков электронов определенной энергии (т.е. линий спектра фотоэлектронов) может быть описана следующим выражением:

$$I_n = k J_0 c S h F_r A \sigma_n [h\nu / (E_{\text{св}})_n], \quad (6.2)$$

где  $I_n$  – ток фотоэлектронов  $n$ -й линии спектра;  $k$  – коэффициент, определяемый конструктивными особенностями спектрометра и эффективностью детектора;  $J_0$  – плотность потока рентгеновских фотонов;  $c$  – концентрация анализируемого элемента;  $S$  – облучаемая площадь образца;  $h$  – глубина выхода фотоэлектронов;  $F_r$  – фактор шероховатости поверхности образца;  $A$  – фактор поглощения и рассеяния;  $\sigma_n$  – сечение фотоионизации  $n$ -го энергетического уровня, зависящее от отношения энергии фотона к электронной плотности на данном уровне  $(E_{св})_n$  и от порядкового номера  $Z$  атомов.

Величина  $\sigma_n$  возрастает пропорционально  $Z^4$ , что позволяет определять малые концентрации тяжелых элементов в образцах.

Площадь сечения пучков рентгеновских лучей ( $\sim 1 \text{ см}^2$ ) велика по сравнению с электронными пучками, однако эквивалентная интенсивность на несколько порядков меньше. Глубина выхода фотоэлектронов больше глубины выхода электронов Оже и уменьшается с увеличением угла падения первичного пучка фотонов на поверхность образца.

Факторы шероховатости, поглощения и рассеяния влияют в основном на низкоэнергетические линии и, в целом, менее существенны, чем для электронов Оже.

Значения  $E_{св}$  для внутренних уровней атомов различных элементов отличаются на сотни электронвольт, а образование химических соединений приводит к сдвигу внутренних электронных уровней на несколько электронвольт. В то же время разрешающая способность современных электронных анализаторов составляет десятые доли электронвольт. Поэтому РФЭС позволяет не только определять элементный состав образца, но и исследовать химические сдвиги энергетических уровней атомов в зависимости от их окружения и характера химических связей (рис. 6.2).

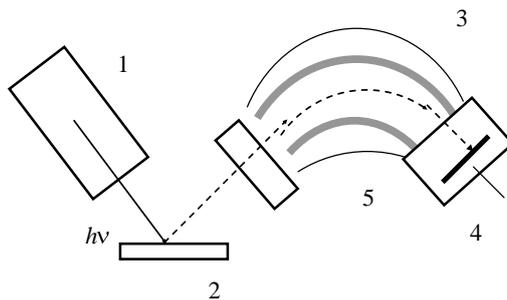


Рис. 6.2. Структурная схема прибора, используемого в методе РФЭС:  
1 – рентгеновская трубка; 2 – образец; 3 – электронный спектрометр;  
4 – детектор; 5 – электронно-оптическая система

Источниками фотонов в рентгеноэлектронных спектрометрах служат обычные рентгеновские трубки, излучение которых пропускают через монохроматор. Сфокусированное рентгеновское излучение направляется на исследуемый образец, а испускаемые образцом фотоэлектроны попадают в электронный анализатор, с помощью которого измеряется их энергетический

спектр. Энергия фотоэлектронов определяется по их отклонению в электростатическом или магнитном полях. Анализатор работает в двух основных режимах: отклонения и отражения (зеркало). В анализаторах отклоняющего типа электроны движутся вдоль эквипотенциальных линий, а в анализаторах зеркального типа – поперек эквипотенциалей (рис. 6.3).

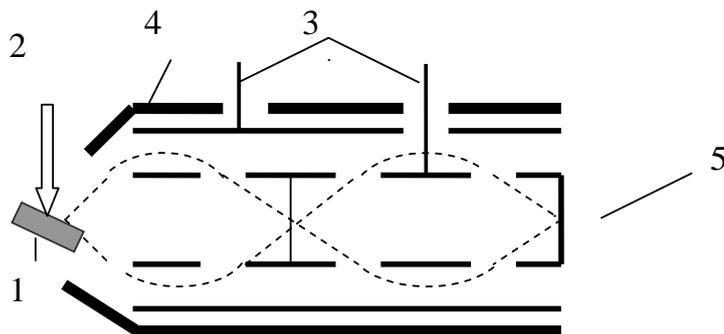


Рис. 6.3. Схема двухпроходового цилиндрического зеркального анализатора, используемого в РФЭС: 1 – образец; 2 – источник рентгеновского излучения; 3 – управляющие электроды; 4 – магнитная защита; 5 – детектор

Обычным типом зеркального анализатора является цилиндрический зеркальный анализатор, в котором используются входная и выходная угловая коллимации, так что, в целом, анализатор имеет цилиндрическую симметрию (см. рис. 6.3). Отклонение электронов вызывается разностью потенциалов между внутренним и внешним цилиндрами. Система регистрации основана на усилении сигнала с помощью электронных умножителей, обычно канальных электронных умножителей или каналотронов. В измерительной системе такого типа может быть достигнуто усиление сигнала до  $10^8$ .

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия является прямым и эффективным методом определения атомного состава на поверхности твердого тела. При помощи этого метода можно легко различать элементы, расположенные по соседству в периодической таблице.

Энергия связи фотоэлектрона определяется как энергия, требуемая для его удаления на бесконечность при нулевой кинетической энергии. Эта энергия отличается от значения, которое рассчитывается для атома в начальном состоянии, когда все электронные орбитали заняты. Во время фотоэмиссии, когда удаляется внутренний электрон, внешние оболочки перестраиваются, так как кулоновское притяжение положительно заряженного ядра при этом оказывается слабее экранированным.

Точное значение энергии связи электрона в атоме зависит от его химического окружения. Рассмотрим энергетический уровень внутреннего электрона. Энергия электрона во внутренней оболочке определяется кулоновским взаимодействием с другими электронами и притягивающим потенциалом ядра. Любое изменение в химическом окружении элемента будет влиять на пространственное перераспределение заряда валентных электронов данного

атома и вызвать изменение потенциала, заметное для внутреннего электрона. Перераспределение заряда влияет на потенциал внутренних электронов и приводит к изменению энергии связи. Сдвиг энергий связи внутренних электронов в зависимости от химического окружения продемонстрирован на рис. 6.4 для линии Si 2p. Измеренная энергия связи Si 2p сдвигается более чем на 4 эВ при переходе от кремниевой матрицы к SiO<sub>2</sub>. Концепция химических сдвигов основана на идее, что внутренние электроны «чувствуют» изменение энергии вследствие изменения вклада валентной оболочки в потенциал за счет химических связей внешних электронов. В простейшем описании явления валентные электроны смещаются к ядру или от него в зависимости от типа связи. Чем больше электроотрицательность окружающих атомов, тем больше смещение электронного заряда от центра атома и тем выше наблюдаемые энергии связи внутренних электронов.

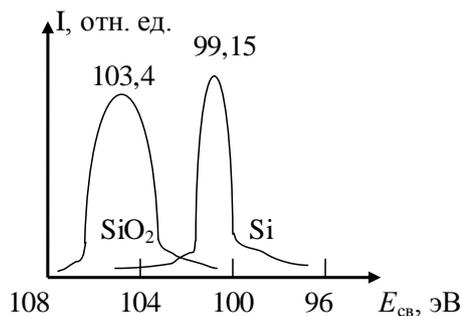


Рис. 6.4. Химический сдвиг энергии связи электрона Si 2p в кремнии и SiO<sub>2</sub>

В количественном анализе интерес представляет интенсивность линий  $I$  (или площадь фотоэлектронного пика). Интенсивность данной линии зависит от ряда факторов, включающих сечение фотоэффекта  $\sigma_i$ , глубину выхода электронов  $\lambda_i$ , чувствительность спектрометра, шероховатость или неоднородность поверхности. Если фотоэлектроны типа  $A$  и  $B$  имеют приблизительно одинаковую энергию, так что  $\lambda_A = \lambda_B$ , причем эффективности выхода фотоэлектронов также приблизительно равны, то отношение концентраций можно приближенно записать как

$$n_A/n_B = (I_A/I_B)(\sigma_B/\sigma_A). \quad (6.3)$$

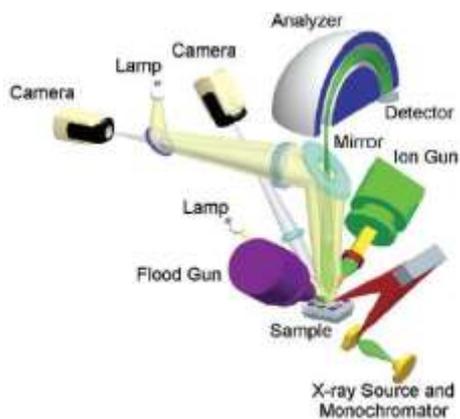
Такой подход предполагает, что фотоэлектроны испускаются изотропно, образцы плоские и однородные, а поверхность образцов чистая – не содержит слоя поверхностных загрязнений.

Чувствительность к обнаружению следов элементов зависит от сечения фотопоглощения и откликов окружающих элементов. При благоприятных условиях чувствительность элементного анализа в объёмных образцах может достигать  $10^{-3}$ . Измерения РФЭС чрезвычайно чувствительны к наличию поверхностных слоев – можно обнаружить до 0,01 монослоя элемента. РФЭС находит применение в материаловедении, главным образом, при определении химических связей атомов в приповерхностной области твердого тела.

Внешний вид и архитектура современного РФЭС-спектрометра приведены на рис. 6.5 и 6.6.



6.5. K-Alpha – интегрированный РФЭС-спектрометр

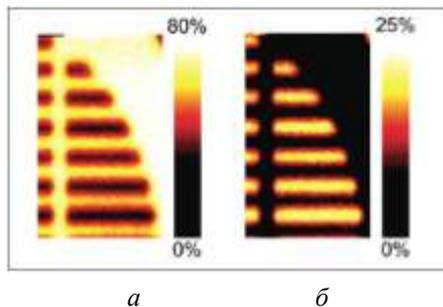


6.6. Архитектура системы K-Alpha

## 6.2. Картирование поверхности – определение распределения компонентов

Многоканальный детектор в системе K-Alpha позволяет мгновенно получать спектры высокого разрешения. Это означает, что спектр можно получить для каждой точки изображения. К каждой точке также можно применить все функции обработки данных программного обеспечения Advantage, включая функцию аппроксимации спектров и учета фона. Это позволяет пользователю получать количественные карты распределения элементов в различных

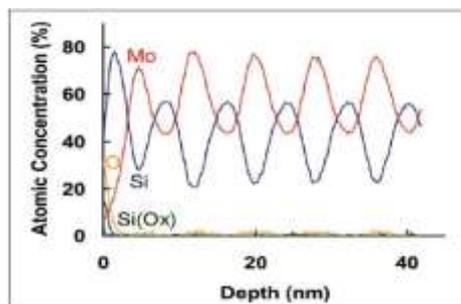
химических состояниях по поверхности, аналогичные представленной на рис. 6.7.



6.7. Картирование поверхности: карта распределения атомов углерода в состоянии, отвечающем связи C-H (а), связи C-F (б)

### 6.3. Распылительное профилирование

Система K-Alpha оборудована новой ионной пушкой, которая особенно эффективна при низких энергиях. Это значит, что система может непрерывно генерировать профили распределения элементов по глубине с отличным разрешением даже для самых "трудных" образцов. В случае необходимости для получения оптимального разрешения по глубине можно использовать азимутальное вращение. На рис. 6.8 представлены профили распределения элементов по глубине для фрагмента рентгеновского зеркала, в котором слои чередуются через каждые 7 нм. Для получения профилей использованы ионы аргона с энергией 220 эВ.



6.8. Профили распределения элементов по глубине для фрагмента рентгеновского зеркала

## 7. ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

### 7.1. Растровая электронная микроскопия

Электронный микроскоп расширил предел разрешения от длины световой волны до атомных размеров, а точнее до межплоскостных расстояний величиной порядка 0,15 нм. Первые попытки сфокусировать пучок электронов при помощи электростатических и электромагнитных линз были сделаны в 20-х годах XX века. Первый электронный микроскоп был сделан И. Руска в Берлине в 30-х годах. Его микроскоп был просвечивающим и предназначался для изучения порошков, тонких пленок и срезов.

Субмикронное разрешение имели уже самые первые просвечивающие электронные микроскопы, сделанные в Европе, а позже в Японии и Соединенных Штатах Америки. Достижения электронной микроскопии стали результатом совместных усилий ученых и техников многих стран. Сразу после Второй мировой войны просвечивающие электронные микроскопы были сделаны в Германии, Голландии, Японии, Великобритании и Соединенных Штатах Америки.

Почти сразу же они были вытеснены растровыми (сканирующими) электронными микроскопами, объединенными со средствами микроанализа (рис. 7.1).



Рис. 7.1. Внешний вид растрового электронного микроскопа JSM-6610

Схема растрового электронного микроскопа (РЭМ) приведена на рис. 7.2.

РЭМ состоит из следующих основных узлов: электронной пушки 1–3, эмитирующей электроны; электронно-оптической системы 4–10, формирующей электронный зонд и обеспечивающей его сканирование на поверхности образца 12; системы, формирующей изображение 11–17. РЭМ имеет вакуумную камеру, которая служит для создания необходимого разряжения

( $\sim 10^{-3}$  Па) в рабочем объеме электронной пушки и электронно-оптической системы. Составными частями микроскопа являются механические узлы (шлюзы, гониометрический стол и т.д.), обеспечивающие установку и перемещение образца.

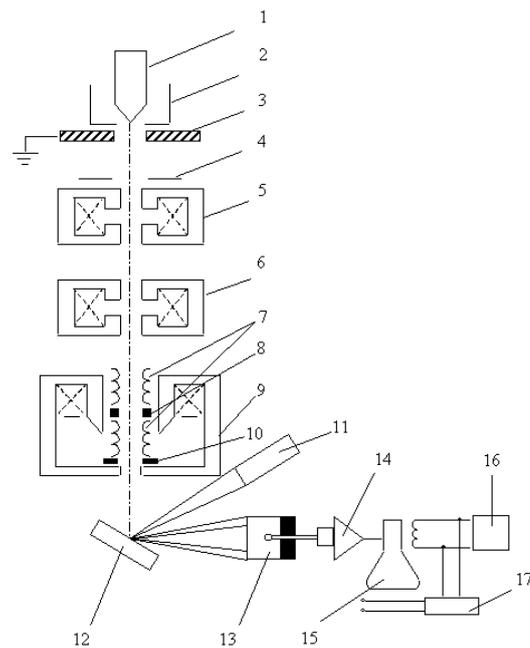


Рис. 7.2. Принципиальная схема растрового электронного микроскопа

Электронная пушка состоит из катода 1, цилиндра Венельта 2 и анода 3. Обычно в качестве катода используется вольфрамовая V-образная проволока, согнутая под углом, как это показано на рис. 7.2. При нагреве катода прямым пропусканием тока происходит термоэмиссия электронов. Электроны ускоряются напряжением, приложенным между катодом и анодом, которое можно изменять от 1 до 50 кВ. Цилиндр Венельта имеет высокий отрицательный потенциал и служит для регулировки потока электронов. Пучок электронов от пушки проходит через три электромагнитные линзы 5, 6, 9. Фокусировка потока электронов осуществляется магнитным полем, имеющим осевую симметрию. Оно создается электромагнитной линзой, которая представляет собой соленоид. Магнитное поле возникает при пропускании электрического тока через обмотку соленоида, концентрируется с помощью так называемого полюсного наконечника и воздействует на проходящий через него поток электронов. Фокусное расстояние линзы можно плавно регулировать путем изменения силы тока в обмотке соленоида. В системе имеются две диафрагмы 4, 10, ограничивающие расходимость пучка электронов.

Несовершенства электронной оптики, как указывалось ранее, оказывают влияние на разрешающую способность микроскопа. К несовершенствам оптики относятся хроматическая, сферическая абберации и астигматизм.

Хроматическая aberrация возникает из-за различной скорости (т.е. длины волны) электронов и изменения ее по времени, что приводит к непостоянству фокусных расстояний линз. Хроматическую aberrацию уменьшают путем стабилизации ускоряющего электроны напряжения и электрического тока в линзах.

Сферическая aberrация возникает вследствие того, что электроны проходят на различных угловых расстояниях от оптической оси линзы и поэтому по-разному фокусируются. Сферическую aberrацию уменьшают наложением строгих ограничений на геометрию полюсных наконечников линз, увеличением ускоряющего напряжения и уменьшением диафрагмы. В этом случае поток формируется электронами, в меньшей степени отклоненными от оптической оси линзы.

Возникновение астигматизма связано с нарушением магнитной или геометрической симметрии линзы. Устранение асимметрии достигается обеспечением высокой геометрической точности изготовления полюсного наконечника линзы и введением специальной системы, называемой стигматором 8, который корректирует магнитное поле линзы, восстанавливая его симметрию.

Стигматор расположен в объективной линзе 9. Внутри нее также находятся две пары электромагнитных отклоняющих катушек 7, каждая из которых служит для отклонения зонда соответственно в направлениях  $x$  и  $y$  в плоскости перпендикулярной оси потока электронов. Катушки соединены с генератором 16, обеспечивающим синхронность передвижения электронного зонда по образцу и электронного луча по экрану электронно-лучевой трубки 15.

Образец 12 крепится на предметном столике, который может перемещаться в трех взаимно перпендикулярных направлениях, допускает наклон образца до  $90^\circ$  к электронно-оптической оси и вращение вокруг оси от 0 до  $360^\circ$ . Электронный пучок, сфокусированный на поверхности образца, вызывает появление отраженных, вторичных и поглощенных электронов, которые используются для получения изображения поверхности образца. Эти сигналы улавливаются специальными детекторами. На схеме РЭМ представлен только один из возможного набора тип детектора, используемый для регистрации вторичных электронов 13. В детекторе поток электронов преобразуется в электрический сигнал (ток). После прохождения тока через усилитель 14 модулируется яркость экрана.

В качестве детектора вторичных электронов используется детектор Эверхарта-Торнли. Схема детектора представлена на рис. 7.3. Коллектор 1 имеет положительный потенциал, приблизительно +250 В, благодаря чему траектории вторичных электронов искривляются и они попадают в коллектор. На первичные и отраженные электроны, имеющие высокие значения энергии, этот потенциал существенного влияния не оказывает.

Внутри коллектора электроны ускоряются. Для этого на сцинтиллятор 3 подается высокое напряжение порядка 12 кВ. Его влияние на электронный зонд экранируется корпусом коллектора. Вследствие ускорения вторичные

электроны получают достаточную энергию, чтобы вызвать световое излучение материала сцинтиллятора, которое по световоду 2 попадает на фотоумножитель 4, где преобразуется в электрический сигнал. Мощность этого сигнала и, следовательно, яркость соответствующей точки на экране при использовании вторичных электронов определяется топографическим контрастом. Характерная особенность топографического контраста в РЭМ – повышенная яркость изображения острых вершин и выступов рельефа поверхности образца, вызывается увеличением выхода электронов с этих участков.

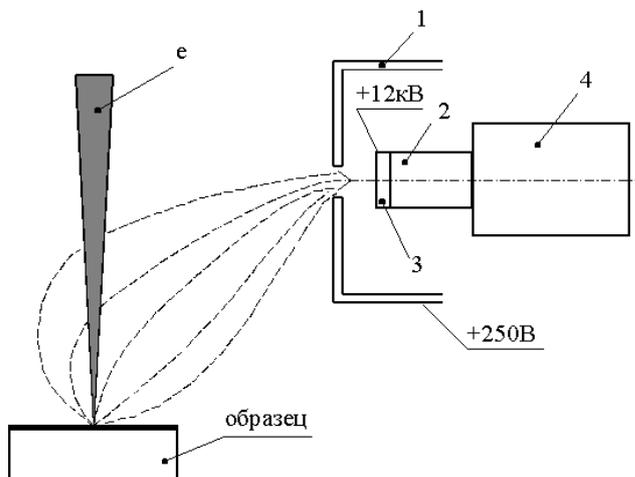


Рис. 7.3. Схема детектора эмитированных электронов Эверхарта-Торнли:  
1 – коллектор; 2 – световод; 3 – сцинтиллятор; 4 – фотоумножитель

Большая разрешающая способность РЭМ при работе в режиме регистрации вторичных электронов служит причиной того, что именно он используется при изучении топографии поверхности (поверхности излома, протравленного шлифа и др.). При формировании изображения в режиме детектирования вторичных электронов возможно появление композиционного контраста. Однако он относительно невелик.

Для регистрации отраженных электронов могут использоваться различные типы детекторов, в том числе и детектор Эверхарта-Торнли, но с некоторым изменением. Это вызвано тем, что отраженные электроны имеют высокую энергию, движутся прямолинейно, не отклоняясь электрическим полем, в отличие от вторичных электронов. Поэтому нет необходимости использовать в детекторе высокие напряжения и, следовательно, коллектор. Эффективность сбора отраженных электронов зависит от угла наклона детектора к поверхности генерации электронов и расстояния между ними.

Получение изображения в отраженных электронах вызвано тем, что эмиссия этих электронов зависит от порядкового номера химического элемента. Поэтому, например, на плоской поверхности образца участок материала с более высоким средним порядковым номером атомов отражает боль-

шее количество электронов. Он выглядит на экране более светлым относительно других участков образца. Полученный контраст называют композиционным.

Изображение в отраженных электронах позволяет определить количество фаз в материале, наблюдать микроструктуру материала без предварительного травления шлифа и др. Выявление структуры материала становится возможным, поскольку химический состав зерен в многокомпонентных системах отличается от химического состава их границ.

В том случае, когда поверхность образца имеет ярко выраженные неровности, то дополнительно к композиционному возникает топографический контраст. Для разделения композиционного и топографического контрастов применяют два детектора отраженных электронов Эверхарта-Торнли.

На рис. 7.4 приведен пример разделения контрастов.

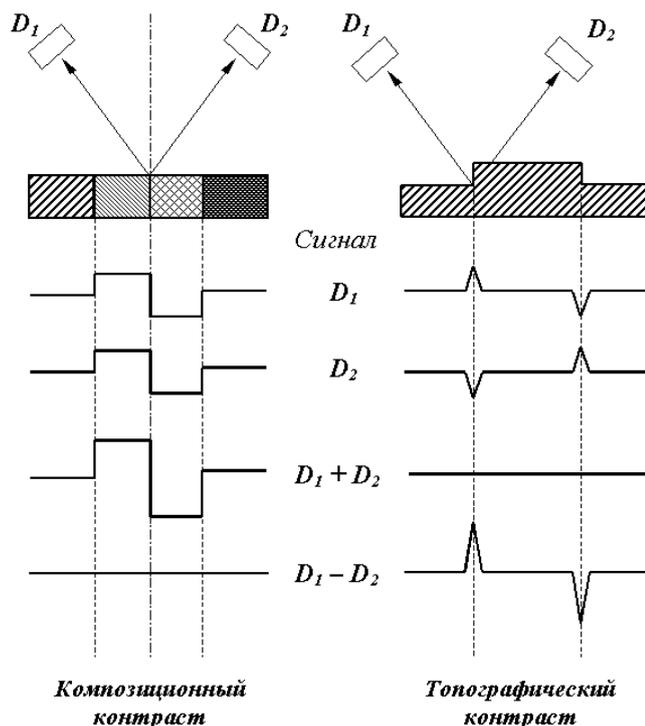


Рис. 7.4. Использование парного детектора ( $D_1$ ,  $D_2$ ) для разделения композиционного и топографического контрастов

В случае сложения сигналов детекторов  $D_1$  и  $D_2$  усиливается композиционный и устраняется топографический контраст. При вычитании сигналов аннулируется композиционный и усиливается топографический контраст.

При получении изображения в поглощенных электронах сигналом служит ток поглощенных электронов, который равен току первичных электронов за вычетом тока отраженных и вторичных электронов. В итоге он зависит от

количества эмитированных отраженных и вторичных электронов. Соответственно в сигнале присутствуют как композиционная, так и топографическая составляющие, причем они не разделяются.

При сканировании зонда по поверхности образца, имеющего химическую неоднородность и сильно выраженный рельеф, интенсивность сигнала будет меняться. Для улавливания сигнала не требуется специальный детектор. Его роль выполняет образец, в котором образуются поглощенные электроны. Поток поглощенных электронов только усиливается, а затем передается в блок изображения. Метод широко использовался в ранних конструкциях сканирующих микроскопов.

Сигналы, преобразованные детектором в электрический ток, после усиления служат для модулирования яркости точек на экране. Формирование изображения поверхности объекта на экране происходит следующим образом. С помощью отклоняющих катушек 7 (см. рис. 7.2) осуществляется сканирование тонко сфокусированного зонда по поверхности образца. Оно проходит по линии. Совокупность параллельных линий (растр) дает представление о площади объекта. Генератор развертки 16, соединенный с отклоняющими катушками и монитором, обеспечивает синхронность передвижения электронного зонда по образцу и электронного луча по экрану. Благодаря этому каждая точка на образце соответствует определенной точке на экране. В свою очередь, яркость точки на экране определяется интенсивностью сигнала, поступающего от соответствующей точки образца.

Совокупность сигналов различной интенсивности создает контраст яркости (изображение) на экране трубки. Увеличение РЭМ определяется соотношением амплитуд развертки луча по экрану ( $L$ ) и зонда по поверхности образца ( $l$ ) и равно  $L/l$ . Так как максимальная длина развертки  $L$  на экране фиксирована, то повышение увеличения микроскопа достигается путем уменьшения  $l$ . Изменение амплитуды колебания зонда задается с помощью блока управления увеличением 17 путем изменения тока в отклоняющих катушках. Обычно рабочий диапазон изменения увеличений, обеспечивающий высокую четкость изображения поверхности, составляет 10–50000. Увеличение, превышающее максимальное полезное увеличение микроскопа, обычно используется только для его фокусирования.

С целью формирования изображения структуры материала тонкий электронный пучок (зонд) перемещается по исследуемому образцу, разворачиваясь в растр, представляющий собой систему близко расположенных линий, вдоль которых пучок обегает выбранный участок поверхности образца. В результате взаимодействия пучка с атомами твердого тела внутри зоны проникновения первичных электронов возникают отраженные и вторичные электроны, а также характеристическое и тормозное рентгеновское излучение. Часть электронов поглощается образцом.

Вторичные электроны обычно имеют энергию, не превышающую 50 эВ, и генерируются первичным пучком в области диаметром от 3 до 50 нм. Поскольку диаметр электронного зонда РЭМ имеет тот же порядок величины, то разрешение во вторичных электронах близко к размеру первичного пучка.

Диаметр области выхода из образца отраженных электронов значительно больше и составляет при энергии первичных электронов 20 кэВ – ориентировочно 0,2–2 мкм в зависимости от материала мишени. Соответственно, получаемое разрешение в отраженных электронах ниже, чем во вторичных электронах.

Механизмы формирования изображений во вторичных и отраженных электронах различны вследствие существенного отличия их энергий. Создавая между коллектором детектора и образцом электрическое поле той или иной величины и направления, можно в широких пределах изменять соотношение токов вторичных и отраженных электронов, попадающих в детектор. Потенциал коллектора относительно образца может регулироваться в пределах от –50 до +250 В. Вторичные электроны, имеющие невысокую энергию, сильно отклоняются приложенным полем от направления вылета из образца и эффективно собираются коллектором при положительном потенциале на нем. Поэтому вторичные электроны могут попадать на детектор с таких участков образца, которые находятся вне прямой видимости со стороны детектора, т.е. во вторичных электронах возможно получение бестеневого изображения рельефа поверхности. Отраженные (упругорассеянные) электроны, обладающие высокой энергией (десятки килоэлектронвольт), практически «не чувствуют» поле детектора и движутся по прямолинейным траекториям. И поэтому в детектор они попадают только в том случае, когда он находится в направлении вылета электронов с данного элемента поверхности образца. Если одновременно подать на коллектор небольшой отрицательный потенциал, то детектор будет регистрировать только отраженные электроны, которые дают теневое изображение рельефа.

При положительном потенциале коллектора он будет собирать и отраженные, и вторичные электроны.

Сбор только одних вторичных электронов можно обеспечить, размещая детектор вне области прямого движения электронов к нему.

Характерной чертой топографического контраста является повышенная яркость изображений острых выступов образца, обусловленная более высоким выходом электронов с таких элементов рельефа. Эмиссия вторичных электронов со стенок трещин и впадин на поверхности образца в условиях бестеневого изображения и большой глубины резкости РЭМ предоставляет возможность изучения структуры указанных образований.

Для выявления в образце областей с различным составом предпочтительнее регистрировать отраженные электроны, поскольку коэффициент отражения сильнее зависит от среднего атомного номера материала мишени, чем коэффициент вторичной электронной эмиссии. С целью исключения влияния рельефа при изучении композиционного контраста в отраженных электронах необходимо использовать образцы с полированной поверхностью.

Разделение информации о топографии поверхности и составе объекта может быть достигнуто следующим способом. Симметрично относительно точки падения на образец пучка электронов устанавливаются два детектора,

сигналы которых вычитаются или суммируются. Неоднородность рельефа однородного по составу участка поверхности приводит к увеличению числа отраженных электронов в одном направлении и уменьшению в другом. Поэтому контраст изображения, полученного с использованием разности сигналов двух детекторов, оказывается усиленным, а контраст изображения, сформированного суммарным сигналом, исчезает. При отсутствии особенностей рельефа, но наличии неоднородностей состава сложение и вычитание сигналов приводит к противоположным результатам.

С целью получения более полной и достоверной информации о деталях структуры исследуемого объекта проводится анализ изменений контраста, возникновения и перемещения теней на поверхности при изменении ориентации и расположения образца относительно электронного зонда и детектора.

Растровая электронная микроскопия при исследованиях материалов обычно сочетается с методами рентгеноспектрального микроанализа и катодолуминесценции (свечения мишени под действием бомбардировки электронами).

*РЭМ обеспечивает следующие широкие возможности для изучения структуры материалов.*

1. Высокая разрешающая способность РЭМ делает целесообразным его использование для металлографического исследования дисперсных элементов структуры: частиц второй фазы, ямок травления, пор, а также начальных очагов разрушения металла при коррозии, эрозии, износе и других видах внешнего воздействия. Современные РЭМ снабжены программным обеспечением, позволяющим проводить автоматизированную обработку изображений, включающую оценку дисперсности среднего размера, протяженности границ, формы и других параметров структуры материалов. Варьирование увеличений в широком диапазоне и большая глубина резкости, достигаемая в микроскопе, значительно упрощают исследование поверхностей тонких объектов – торцевой поверхности тонкого листа, микронной проволоки и др.

2. На РЭМ успешно изучают порошки, в которых важно оценить морфологию частиц, их дисперсию и другие параметры, требующие получения объемной информации. Большая глубина фокуса РЭМ позволяет отчетливо и одновременно наблюдать частицы порошка, сильно отличающиеся по размерам, например с радиусом частиц 0,05 мкм и 1 мм. Обилие полутонов на изображениях, получаемых при помощи РЭМ, создает впечатление объемности и часто позволяет правильно представить себе пространственную конфигурацию элементов структуры исследуемого объекта. Для более сложных случаев можно использовать метод стереопар, обеспечивающий объемное изображение.

3. Эффект композиционного контраста позволяет на РЭМ наблюдать и ранжировать по среднему атомному номеру имеющиеся в образце фазы. Метод не требует предварительного травления шлифа, что позволяет одновременно осуществлять локальный микрорентгеноспектральный анализ химического состава образца. В настоящее время практически все РЭМ имеют приставки-микроанализаторы. Используя композиционный контраст, выяв-

ляют фазы, границы зерен и, исследуя их с помощью микроанализатора, устанавливают характер распределения элементов по сечению зерна, химический состав различных включений. Компьютерная система РЭМ с использованием банка данных позволяет по химическому составу идентифицировать фазы.

4. Для проведения фрактографических исследований наиболее целесообразно в сравнении с другими микроскопами использовать РЭМ. Фрактографические исследования дают информацию о строении излома. Она используется для изучения механизма разрушения материалов и выявления причин поломки деталей и конструкций при эксплуатации, а также для определения порога хладноломкости материалов, связанного с переходом от вязкого к хрупкому разрушению и др. РЭМ имеет автоматический анализатор изображений. ЭВМ в системе РЭМ позволяет количественно анализировать изображение изломов методами математической статистики, корреляционного анализа и др.

5. При помощи РЭМ возможно получение картин каналирования электронов, дающих уникальную информацию о структуре материалов. Лежащий в основе этого метода эффект каналирования проявляется в следующем. Если первичные электроны при облучении объекта движутся между рядами атомов (по «каналам»), то вероятность их взаимодействия с атомами мала и они проникают на большую глубину. В этом случае выход вторичных электронов снижается и на экране возникает темная линия. Изменяя наклон зонда к поверхности образца на различные углы, получают картину каналирования электронов, представляющую собой сетку темных линий, пересекающих светлое поле в различных направлениях. Сравнивая полученную картину с атласом карт, рассчитанных на ЭВМ, определяют кристаллографическую ориентацию зерен и параметры кристаллической решетки. По картинам каналирования выявляют также дислокации, блочную структуру и степень ее разориентации. Поскольку каждое зерно имеет определенную картину каналирования, возникает зеренный контраст, который используется для выявления различных дисперсных фаз.

6. В РЭМ предусматривается установка различных приставок для получения дополнительной информации о материалах. Характеристическое рентгеновское излучение служит для оценки химического состава материала, в том числе его локальных областей. Католюминесценция позволяет определять включения и фазовый состав неметаллических и полупроводниковых материалов. Анализ потока прошедших через образец электронов дает представление о структуре фольг, подобно ПЭМ. РЭМ позволяет регистрировать магнитные поля и выявлять доменную структуру. Большие камеры для образцов в РЭМ дают возможность монтировать в них приспособления для проведения различных испытаний. Большая глубина фокуса РЭМ позволяет исследовать кинетику процессов в образце под действием механических нагрузок, магнитного и электрического полей, химических реактивов, нагрева и охлаждения. В настоящее время для РЭМ может быть использовано до 60 приставок различного функционального назначения.

Электронный микроскоп позволяет осуществлять следующие действия.

1. Непосредственно исследовать большие площади поверхностей на массивных образцах и даже деталях в широком диапазоне увеличений от 10 до 50000 и выше с достаточно высоким разрешением. При этом не требуется, как для просвечивающего электронного микроскопа, выполнение сложных и длительных операций по изготовлению специальных объектов – реплик, прозрачных для электронного луча. Исключается возможность погрешностей вследствие деформации реплик при снятии их с объекта и под действием электронного луча.

2. При помощи РЭМ можно исследовать общий характер структуры всей поверхности объекта при малых увеличениях и детально изучить любой интересующий исследователя участок при больших увеличениях. При этом отпадает необходимость в разработке специальных прицельных методов. Переход от малых увеличений к большим на РЭМ осуществляется быстро и просто. Возможность быстрого изменения увеличения в процессе работы микроскопа от 10 до 50000 позволяет легко устанавливать полезное увеличение. Оно определяется как

$$M_{\text{пол}} = 200 \text{ мкм}/d,$$

где  $d$  – диаметр соответствующего элемента изображения в микрометрах. Нужно также иметь в виду, что изображение будет точно сфокусировано, когда область зондирования пучком на образце меньше, чем размер элемента изображения.

3. РЭМ имеет большую глубину фокуса, что позволяет наблюдать объемное изображение структуры с возможностью ее количественной оценки. Создаются условия прямого изучения структуры поверхностей с сильно развитым рельефом, например изломов.

4. РЭМ обычно снабжен микроанализаторами химического состава, что позволяет получать более полную информацию о поверхности изделия.

## 7.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) фактически является электронным аналогом оптического микроскопа (рис. 7.5).

Для получения электронно-микроскопического изображения используются эффекты рассеяния моноэнергетических электронов при прохождении сквозь исследуемый образец. В случае амфорного материала основную роль играет диффузное (некогерентное) квазиупругое рассеяние; если же образец имеет кристаллическую структуру, на формирование изображения существенно влияют также и дифракционные эффекты.

Вследствие рассеяния тонкий параллельный электронный пучок после прохождения через слой вещества оказывается расходящимся. Чем толще слой или чем больше плотность материала и рассеивающая способность его атомов, тем в больший телесный угол происходит рассеяние электронов. Обычно толщина препаратов для электронной микроскопии – не более десятых долей микрон, углы рассеяния электронов с энергией около 100 кэВ –

порядка  $1^\circ$ . Если на пути прошедших сквозь образец электронов помещена диафрагма, то она задержит электроны, которые рассеялись на угол больше апертурного. Поэтому если с помощью электронной линзы получить на флуоресцирующем экране изображение образца, то наименьшая плотность потока электронов будет наблюдаться в тех участках изображения, которые соответствуют наиболее сильно рассеивающим частям образца. Эти участки на экране будут наиболее темными. Менее рассеивающие детали образца будут выглядеть более яркими. Полученное таким образом изображение называется светлопольным (образец наблюдается на окружающем его светлом фоне) (рис. 7.6).



Рис. 7.5. Просвечивающий электронный микроскоп JEM 2000FX-II

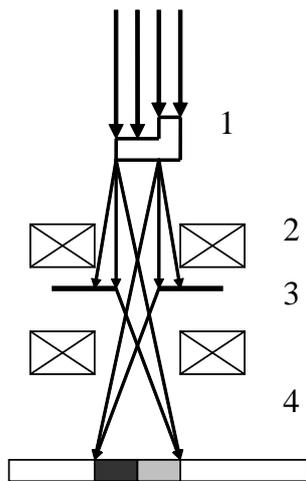


Рис. 7.6. Принцип получения светлопольного изображения в электронном микроскопе: 1 – образец; 2 – электронная линза; 3 – апертурная диаграмма; 4 – экран

Для получения темнопольного изображения электронный пучок направляется на исследуемый объект под некоторым углом к главной оптической оси системы таким образом, чтобы через отверстие диафрагмы проходили только отклоненные электроны. В этом случае сильно рассеивающим деталям образца будут соответствовать яркие фрагменты изображения, а слабо рассеивающим – темные. Темнопольное изображение обладает большей контрастностью, чем светлопольное, за счет гораздо более низкой интенсивности фона. Однако разрешение деталей темнопольного изображения несколько хуже, так как электроны, рассеянные на большие углы, имеют более значительный разброс по энергии, что обуславливает возрастание роли хроматической аберрации.

В кристаллических образцах вследствие дифракции электроны преимущественно рассеиваются в строго определенных направлениях, так что для формирования темнопольного изображения можно использовать только определенные дифракционные пятна. В светлопольном изображении кристаллические участки оказываются более темными, чем амфорные.

Дифракционный контраст может быть амплитудным или фазовым (интерференционным).

Амплитудный контраст обусловлен тем, что различные участки образца имеют разную структуру или кристаллографическую ориентацию относительно электронного пучка. Поэтому интенсивность дифракционного рассеяния этими участками в направлении отверстия диафрагмы оказывается различной. Амплитудный контраст позволяет наблюдать субзерна или блочную структуру кристаллов, частицы выделяющихся фаз в гетерогенных сплавах и т.д.

Фазовый, или интерференционный, контраст возникает в результате интерференции двух дифрагировавших пучков, прошедших через диафрагму (обычно один из них – прямой). При этом наблюдается система интерференционных полос, соответствующих некоторой системе плоскостей с определенным межплоскостным расстоянием.

Изменяя ориентацию кристаллического образца относительно пучка электронов, можно добиться получения требуемых условий наблюдения дифракционного контраста.

С помощью ПЭМ обычно проводят исследования как в режиме наблюдения изображений, так и в режиме получения электронограмм. Результаты таких исследований взаимно дополняют друг друга при расшифровке структуры сложных объектов. Переход от одного режима к другому осуществляется простым изменением настройки электронно-оптической системы микроскопа.

Электронная микроскопия дает возможность наблюдать не только строение твердотельных материалов, но и распределение в них спонтанной намагниченности (т.е. доменную структуру). Это оказывается возможным благодаря тому, что электроны, проходя сквозь намагниченный слой вещества, отклоняются силой Лоренца, направление которой зависит от ориентации магнитного момента домена. В результате доменные границы изображаются

в виде светлых и темных линий. Такой метод исследования называется лоренцевской электронной микроскопией.

С помощью ПЭМ поверхностные структуры могут наблюдаться при использовании методов затенения для тонких образцов и методов копирования для толстых образцов. При использовании методов затенения на поверхность образца под острым углом напыляется хорошо поглощающий электроны материал, так чтобы он конденсировался больше на одной стороне выступа, чем на другой. При использовании метода копирования на всю поверхность осаждается тонкий слой покрытия. Затем подложка удаляется посредством её растворения, и остается реплика (точная копия рельефа подложки).

### 7.3. Электронные эмиссионные микроскопы

При специальных условиях поверхность образца может испускать электроны. Другими словами, образец эмитирует электроны непосредственно со своей поверхности, подобно тому как испускает электроны нагретый образец (термоэлектронная эмиссия) при приложении сильного электрического поля к поверхности (автоэлектронной эмиссии) или под действием бомбардировки поверхности частицами (вторичными электронами). Такие электроны обычно испускаются в произвольных направлениях с низкими энергиями в небольшом энергетическом диапазоне. В первых двух случаях электроны могут фокусироваться электронными линзами непосредственно в увеличенное изображение без применения дополнительных внешних источников электронов или других частиц. В третьем случае для облучения поверхности образца при определенной изобретательности можно использовать первичный пучок, не сфокусированный электронно-оптической системой.

В эмиссионном электронном микроскопе (ЭЭМ) поверхность образца является электродом системы, образующим с электродом Венельта и анодом иммерсионную линзу. Предполагается, что между катодом и анодом приложено однородное электрическое поле с напряженностью  $\vec{E}$ . Для улучшения разрешения апертурная диафрагма размещается в фокальной плоскости линзы, чтобы перехватить электроны с большими горизонтальными составляющими тепловых скоростей. Разрешение в таком приборе определяется как

$$\delta = \frac{\varphi}{\left[ |\vec{E}| \cdot \left( \frac{r}{f} \right)^2 \right]}$$

где  $f$  – фокусное расстояние линзы,  $\varphi$  – потенциал в фокальной плоскости,  $r$  – радиус апертурной диафрагмы.

При  $\varphi=40$  кВ,  $|\vec{E}| = 10^5$  В/см,  $r = 10$  мкм и  $f = 5$  мм получается  $\delta=16$  нм. Апертура не может быть слишком маленькой из-за потери интенсивности изображения, и, конечно, нет смысла делать ее меньше тех размеров, которые определяются дифракционными ограничениями.

Применение эмиссионных микроскопов возможно только для материалов, которые имеют малую работу выхода и небольшую летучесть, чтобы

можно было при их нагревании получать приемлемые плотности эмиссионного тока. Применение фотоэлектрического эффекта сильно расширяет диапазон используемых материалов. Интенсивное ультрафиолетовое излучение фокусируется на интересующую нас поверхность, и на флуоресцентный экран проецируется фотоэлектронное изображение. Поскольку энергетический разброс фотоэлектронов обычно намного больше, чем термоэмиссионных электронов, применение апертурной диафрагмы является обязательным даже при небольших разрешениях (доли микрометра). Поверхность может также бомбардироваться электронами высоких энергий, а изображение формироваться только низкоэнергетическими вторичными электронами. Вторичные электроны могут также создаваться ионной бомбардировкой. Такая бомбардировка приводит к травлению поверхности посредством распыления; при этом создаются качественные поверхности для металлографии.

ЭЭМ может использоваться только в проекционном режиме. Однако, в принципе, сканирующие электронный и ионный микроскопы, по существу, являются эмиссионными микроскопами, когда в них используются вторичные электроны, генерируемые с поверхности образца сканирующим лучом. Несмотря на то что имеется принципиальная возможность создания сканирующего фотонного микроскопа, он не используется из-за относительно большого минимального размера фокального пятна (порядка 1 мкм) и малой глубины резкости.

На рис. 7.7 представлен принцип работы эмиссионного микроскопа. Эмиссионный микроскоп с автоэлектронной эмиссией (АЭМ) состоит из иглы с острием радиусом  $r$ , расположенной на расстоянии  $R$  от катодолуминесцентного экрана и находящейся под потенциалом  $U$  относительно экрана. Однако для работы такого микроскопа в течение длительного времени требуется сверхвысокий вакуум ( $p < 10^{-8}$  Па). Напряженность электрического поля на острие определяется как

$$\bar{E} = U/kr,$$

где  $k$  – постоянная, которая зависит от формы иглы и имеет обычно значение  $\sim 7$ . Чтобы получить за счет автоэлектронной эмиссии с острия иглы достаточное количество электронов (соответствующее плотностям тока  $10^4$ – $10^8$  А/см<sup>2</sup>), напряженность электрического поля должна иметь величину порядка  $10^7$ – $10^8$  В/см. Иглы обычно формируются с помощью теплового отжига в электрических полях и представляют собой монокристаллы с остриями радиусом порядка 1 мкм, к которым должны прикладываться напряжения около 10 кВ. Электроны разлетаются радиально, и величина увеличения определяется как

$$M = R/r$$

для  $R \approx 10$  см,  $r \approx 1$  мкм, значение  $M \approx 10^5$ .

Разрешение зависит от распределения скоростей эмитированных электронов, что связано с принципом неопределенности импульса и определяется как

$$\delta = \frac{2\hbar\tau}{mM} \frac{1}{2} + 2m\tau v_0^2 / \hbar M \frac{1}{2}$$

или

$$\delta = 0,87 \frac{1}{\sqrt{U}} + 2,22 \frac{1}{\sqrt{U}} \text{ нм}$$

для  $r$  – в нанометрах, для  $U$  – в вольтах. Здесь  $\tau$  – время пролета электрона от острия до экрана,  $v_0$  – средняя скорость,  $m$  – масса электрона, а другие обозначения общеприняты или определены ранее.

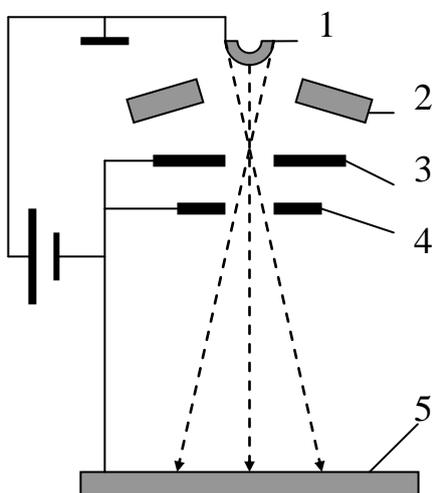


Рис 7.7. Принцип работы эмиссионного микроскопа:

- 1 – катод из материала образца; 2 – электрод Венельта; 3 – анод;  
4 – апертура в фокальной плоскости; 5 – катодолуминесцентный экран

С помощью этого микроскопа изучались изменения работы выхода монокристаллических поверхностей и влияние адсорбции примесей. Обычно достигается разрешение лучше 1 нм и можно наблюдать большие адсорбированные органические молекулы. Для острия с радиусом меньше 200 нм трудно получить кристаллическую структуру. Однако можно уверенно предполагать в полном согласии с теорией, что для остриев радиусами меньше 10 нм можно получить разрешение на атомном уровне, но при этом можно наблюдать только несколько (1–20) атомов благодаря маленькому радиусу острия. Острия с такими маленькими радиусами имеются в металлических микроостриях, созданных различными методами, включая электролитическое травление.

#### 7.4. Рентгеноспектральный анализ

Под рентгеноспектральным микроанализом понимают определение элементного состава микрообъемов по возбуждаемому в них характеристическому рентгеновскому излучению. Рентгеноспектральный микроанализ основан на тех же принципах, что и «обычный» эмиссионный рентгеноспектральный анализ. Для анализа характеристического спектра в рентгеноспектральном микроанализаторе (РСМА) также используют два типа спектрометров (бескристальный либо с кристаллом-анализатором). Особенность РСМА в том, что возбуждение первичного излучения осуществляется в сравнительно малых объемах образца очень узким электронным зондом, подобным используемому в РЭМ. Поэтому базой для рентгеновского микроанализа служит электронно-оптическая система растрового электронного микроскопа. При взаимодействии электронного зонда с образцом одним из возможных возбуждаемых сигналов является рентгеновское излучение, которое можно разделить на тормозное и характеристическое. Тормозное рентгеновское излучение возникает вследствие торможения первичных электронов в электрическом (кулоновском) поле атомов анализируемого материала. Кинетическая энергия первичных электронов в этом случае частично или полностью преобразуется в энергию рентгеновского излучения. Соответственно излучение имеет непрерывный спектр с энергией от нуля до энергии падающего электрона, и поэтому его еще называют непрерывным рентгеновским излучением. При рентгеноспектральном микроанализе тормозное излучение нежелательно, так как вносит основной вклад в увеличение уровня фона и не может быть исключено. Это вызывает необходимость оптимизации условий возбуждения излучения для получения наиболее высокого соотношения сигнал–фон и, следовательно, увеличения чувствительности прибора. При проникновении первичных электронов в образец они тормозятся не только электрическим полем атомов, но и непосредственным столкновением с электронами атомов материала. В результате этого первичные электроны могут выбивать электроны с внутренних  $K$ -,  $L$ - или  $M$ -оболочек, оставляя атом образца в энергетически возбужденном состоянии. Образующиеся вакансии заполняются переходами электронов с более высоких энергетических уровней. Атом переходит в основное состояние, избыточная энергия выделяется в виде кванта рентгеновского излучения.

Поскольку энергия возникающего кванта зависит только от энергии участвующих в процессе электронных уровней, а они являются характерными для каждого элемента, возникает характеристическое рентгеновское излучение. Поскольку каждый атом имеет вполне определенное конечное число уровней, между которыми возможны переходы только определенного типа, характеристическое рентгеновское излучение дает дискретный линейчатый спектр.

В качестве примера фрагмент подобного спектра приведен на рис. 7.8. Рентгеновские линии, возникающие при переходах электронов на одноименную оболочку, составляют одну спектральную серию ( $K$ -,  $L$ -,  $M$ -серии).

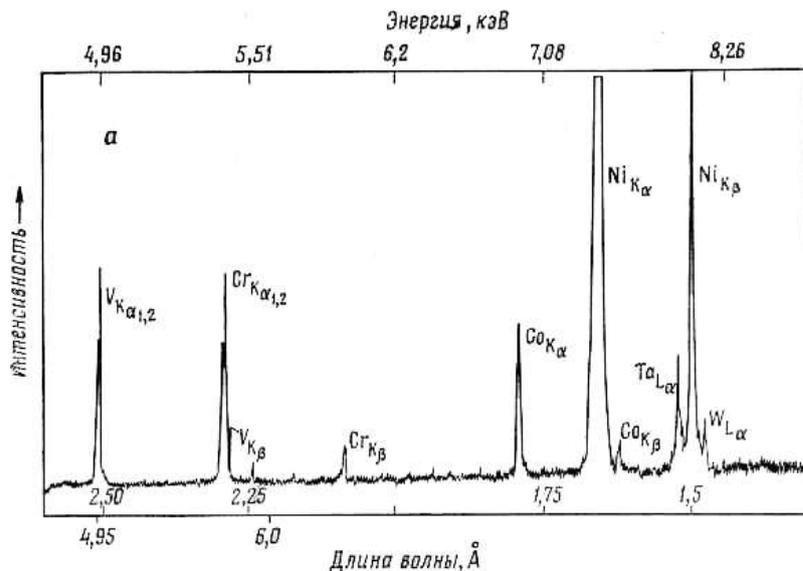


Рис. 7.8. Фрагмент спектра при рентгеноспектральном микроанализе

Для получения спектра рентгеновских лучей в рентгеноспектральном анализе используют их дифракцию на кристаллах (или на штриховых дифракционных решетках) при таких малых углах  $\theta$  ( $1-12^\circ$ ), что рентгеновские лучи испытывают отражения, как бы скользя по поверхности отражающего кристалла. Угол  $\theta$ , образованный падающим или отраженным лучом и поверхностью кристалла (или дифракционной решетки), назван углом скольжения. Отраженные лучи, как и рассеянные, дифрагируют на структуре отражающей поверхности, и получившаяся дифракционная картина подчиняется закону Вульфа – Брегга.

Исследуемый образец при рентгеноспектральном анализе облучается первичными рентгеновскими лучами. Атомы элементов, входящих в состав образца, под действием излучения возбуждаются и сами становятся источниками вторичного рентгеновского излучения. Такой способ возбуждения получил название флуоресцентного.

Специфический для данного вещества спектр вторичного излучения описывается как корень квадратный из частот колебаний лучей, испущенных атомами, входящими в состав образца, и линейно зависит от их атомных номеров:

$$\sqrt{\nu} = [Ra Z - \sigma],$$

здесь  $\nu$  – частота колебаний, связанная с длиной волны соотношением  $\nu=c/\lambda$ ;  $R$  – постоянная Ридберга;  $a$  – постоянная для каждой линии спектра величина;  $Z$  – атомный номер элемента;  $\sigma$  – средняя константа экранирования, в больших пределах зависящая от  $Z$ .

Из уравнения следует, что каждому виду атомов свойственна определенная частота колебаний вторичных рентгеновских лучей, возбужденных

первичным излучением. Очевидно, что энергия кванта возбуждения должна быть больше энергии, необходимой для выбивания глубинных электронов атомов исследуемого вещества, т.е. флуоресцентное излучение исследуемого образца получается в тысячи раз слабее первичного излучения, что затрудняет регистрацию спектров.

На рис. 7.9 приведена принципиальная схема рентгеновского спектрометра с изогнутым кристаллом. Как видно из рисунка, первичные рентгеновские лучи из источника падают на исследуемый образец, вызывая вторичное флуоресцентное излучение. Часть излучения через диафрагму подается под малым углом на поверхность изогнутого кристалла и под углом скольжения отражается от него. Поскольку этот угол в соответствии с уравнением Вульфа – Брегга должен быть различным для компонентов излучения с разными длинами волн  $\lambda$ , отраженные от изогнутого кристалла лучи, будучи сфокусированными на кольцевой экран (см. пунктирную окружность), образуют на нем спектр (см. точки *a*, *б*). Этот спектр может быть зафиксирован фотографическим способом или с помощью электронного детектора.

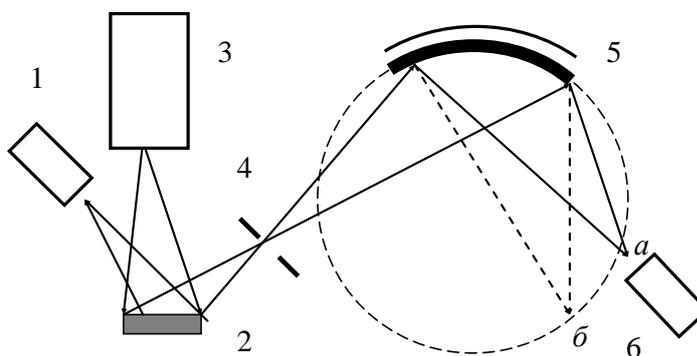


Рис. 7.9. Структурная схема рентгеновского спектрометра с изогнутым кристаллом: 1 – дополнительный электронный спектрометр; 2 – образец; 3 – рентгеновская трубка; 4 – диафрагма; 5 – изогнутый отражающий кристалл; 6 – электронный детектор; *a*, *б* – точки полученного спектра

Используемые в рентгеноспектральном приборе отражающие кристаллы достаточно разнообразны по природе и обычно представляют собой кристаллы фтористого лития, гипса, кварца, слюды и др. В области длин волн 1,5–50 нм их можно заменить искусственно изготовленными дифракционными решетками, которые могут работать при малых углах скольжения (1–12°). В качестве детекторов излучения в зависимости от области спектров используют счетчики Гейгера и различные счетчики квантов.

Рентгеноспектральный анализ применяют для количественного определения содержащегося в пробах элемента, начиная с Mg ( $Z=12$ ). При этом образцы (металлические сплавы, стекла, минералы, керамика, пластмассы и т.д.) имеют сложный фазовый и химический состав. Как правило, образцы

должны иметь массу несколько граммов, хотя есть варианты приборов, рассчитанные на очень малые количества вещества. Точность анализа – 2–5 относительных процента, длительность – от нескольких минут до 1–2 часов.

Помимо целей химического анализа, применение метода сыграло большую роль в исследовании самых различных свойств вещества. Так, благодаря рентгеновской спектроскопии получены сведения о поведении и свойствах электронов в твердых телах. Анализ рентгеновских спектров, обусловленных электронными переходами с глубинных дискретных уровней атомов на более удаленные орбиты, является наиболее прямым способом для изучения распределения энергетических уровней в валентной и проводящих зонах. Анализ дает также возможность найти распределение между занятыми и свободными электронными уровнями в твердых телах. При изменении физического или химического состояний вещества наблюдаются небольшие смещения линий в спектрах отдельных элементов, которые позволяют судить о характере и изменении роли электронных орбиталей этих элементов при переходе в химически связанное состояние.

Электронно-зондовые микроанализаторы имеют много общих черт с растровыми электронными микроскопами. Конструктивные отличия обусловлены тем, что главным требованием к электронному микроскопу является обеспечение высокого пространственного разрешения, а основная цель при создании микроанализатора – достижение высокой чувствительности к характеристическому рентгеновскому излучению и большой спектральной разрешающей способности.

Метод рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью электронного зонда нашел широкое применение для решения многих проблем в электронной технике. РСМА позволяет:

- определять состав и распределение фаз при исследованиях диаграмм состояния сплавов, интерметаллических соединений, твердых растворов оксидов и других систем;
- анализировать неоднородности химического состава, определять наличие и распределение примесей, посторонних включений;
- исследовать процессы диффузии (например, при коррозии и легировании полупроводников, спекании ферритов), электромиграцию атомов в электронных приборах;
- исследовать процессы выращивания и качества монокристаллов, тонких пленок, определять толщину последних;
- анализировать совершенство технологии изготовления интегральных микросхем и их дефекты.

Обработка информации, получаемой при комплексном исследовании методами РЭМ, РСМА, дает возможность достоверно определять концентрацию различных фаз на заданном поле, линейные размеры, периметр, площадь выделений, дефектов, аппликаций и других элементов структуры, толщину переходных слоев и т.д.

Важнейшими достоинствами РСМА являются неразрушающий характер исследования и возможность определения локального химического состава

материала благодаря использованию для возбуждения характеристического излучения тонкого электронного пучка, диаметр которого обычно составляет десятые доли микрона.

*Виды анализа, проводимого с помощью рентгеноспектрального метода*

При неподвижных образце и электронном зонде может быть проведен рентгеноспектральный анализ в выбранной точке. Этот анализ можно разделить на качественный и количественный.

Качественный анализ проводится тремя способами. Первый способ состоит в том, что записывается интенсивность излучения (величина сигнала) при одновременном сканировании кристалл-дифракционного спектрометра по углам. Полученная запись расшифровывается, устанавливается соответствие пиков интенсивности спектральным линиям отдельных элементов, что позволяет определить качественный состав пробы.

При втором способе качественного анализа проводится последовательная настройка кристалл-дифракционного спектрометра на максимумы аналитических линий отдельных элементов; если необходимо определить наличие элемента, присутствующего в пробе в предельно малом количестве, производятся замеры интенсивностей излучения на угле, соответствующем максимуму аналитической линии, и на угле, где интенсивность должна соответствовать уровню фона.

Третьим способом качественного анализа является определение качественного состава пробы с помощью энергодисперсионного спектрометра. Этот способ позволяет получить качественный состав пробы за несколько минут, чего нельзя сделать первыми двумя способами. Однако разрешающая способность энергодисперсионного спектрометра ниже, чем кристалл-дифракционного, поэтому в данном случае качественный анализ не всегда будет однозначен. Спектральные линии некоторых элементов могут настолько накладываться друг на друга, что не представится возможным ответить на вопрос, какой элемент присутствует в пробе. В особенности такая неоднозначность наблюдается в группе редкоземельных элементов.

Все три способа качественного анализа могут быть автоматизированы с помощью компьютера. Но при первом способе уже не проводится запись распределения интенсивности, а за определенное время измеряется интенсивность при шаговом сканировании спектрометра. Полученные значения выводятся на экран вместе со значениями длин волн, углов или каких-либо других величин, находящихся в прямой зависимости от длины волны для данной кинематической схемы спектрометра.

При втором способе качественного анализа в программе должен быть предусмотрен вывод спектрометра на углы, соответствующие аналитическим линиям всех элементов. Значения этих углов или каких-либо других величин, определяющих вывод спектрометра на аналитическую линию, закладываются в базе данных. Медленное сканирование спектрометра в узком интервале углов вблизи аналитической линии с замером интенсивности при каждом шаге и в тех случаях, когда интенсивность в максимуме линии больше интенсивности фона, позволяет выдать сообщения о наличии данного элемента.

В фиксированной точке может быть проведен также количественный анализ.

#### *Информация о распределении элементов*

С помощью рентгеновского микроанализатора может быть получена информация о количественном и полуколичественном распределении элементов.

Полуколичественная информация содержится, прежде всего, в растровых изображениях, по которым можно судить о том, в какой области больше, а в какой меньше определяемого элемента. Однако растровые изображения имеют заметный контраст только при достаточно большой разнице в интенсивностях между анализируемыми областями. Эта разница должна составлять не менее 30 % от большей из интенсивностей. Поэтому, например, на растровых изображениях чаще всего не удается наблюдать неоднородность распределения основных легирующих элементов между составляющими дендритной структуры литых материалов. В то же время растровые изображения очень наглядно иллюстрируют распределение элементов между отдельными фазами неметаллических включений, в различных зонах биметаллических соединений или в зонах избирательного окисления металла.

Возможна также запись распределения интенсивности при сканировании электронного зонда вдоль спектральной линии (при вертикальном спектрометре) или вдоль направления, совпадающего с проекцией спектральной линии на плоскость образца (при наклонном спектрометре). В этом случае можно получить достоверную картину распределения элементов при сканировании электронного зонда в пределах примерно 1 мм, чего вполне достаточно при решении многих задач. Однако необходимое направление ориентации линии развертки должно иметь место для всех спектрометров; только в этом случае можно получить правильный результат, изучая распределение одновременно нескольких элементов с помощью многоканального прибора. Известные в настоящее время модели рентгеновских микроанализаторов позволяют выполнить это условие не более чем для двух спектрометров одновременно. Поэтому исследование полуколичественного распределения при линейном сканировании электронного зонда проводится лишь в тех случаях, когда нет необходимости исследовать одновременно распределение нескольких элементов по всем каналам рентгеновского микроанализатора.

Наиболее надежная информация о количественном распределении элементов может быть получена при шаговом сканировании образца с измерением интенсивностей аналитических линий в каждой точке. Эти интенсивности сравниваются с интенсивностями на соответствующих стандартных образцах, затем после необходимых расчетов определяются концентрации элементов в каждой точке. Менее точную информацию о количественном распределении элементов вдоль какого-либо направления можно получить из записей, сделанных на диаграммной ленте, если там же записаны уровень интенсивности на стандартном образце и уровень интенсивности фона.

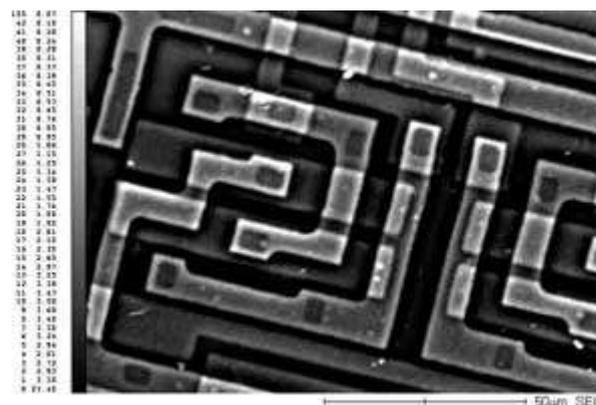
### *Информация о поверхности образца, полученная в растровом режиме*

Микроструктура поверхности образца может быть изучена с помощью растровых изображений во вторичных, поглощенных и обратнорассеянных электронах. Растровые изображения во вторичных электронах несут информацию о топографии поверхности. Поэтому для изучения тщательно отполированных шлифов, имеющих минимальный рельеф, целесообразнее использовать растровые изображения в поглощенных и обратнорассеянных электронах. Они в данном случае дают больше информации, поскольку чувствительны к среднему атомному номеру, т.е. к составу.

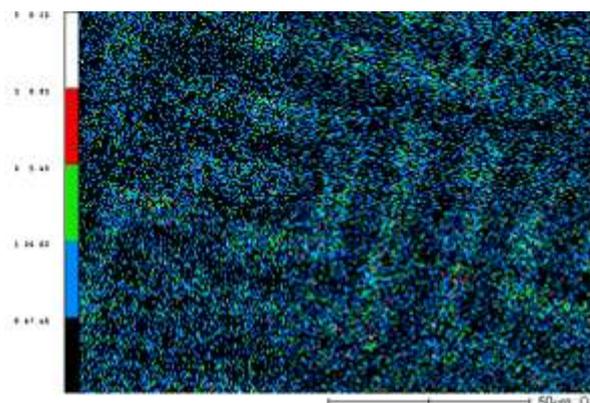
Локальность определяется размерами области образца, в которой генерируется достаточно интенсивное анализируемое излучение. Она зависит от энергии первичных электронов  $E_0$ , критической энергии возбуждения  $E_c$ , плотности образца и ряда других факторов. Например, для железа при  $E_a=20$  кэВ локальность составляет примерно 2,4 мкм. Минимальное разрешаемое расстояние в характеристическом рентгеновском излучении – около 0,5 мкм. Уменьшение диаметра зонда до 100 Å не улучшает локальность анализа, но приводит к снижению интенсивности рентгеновского излучения.

Абсолютная чувствительность РСМА достигает  $10^{-12}$ – $10^{-16}$  г. Предел обнаружения элементов по концентрации зависит от состава образца, локальности (или размеров анализируемых частиц), других условий эксперимента и ориентировочно составляет от 0,1 % до 0,01 %. В редких случаях этот предел (при надежности 0,7) может быть снижен до 0,001 %. Погрешность определения химического состава обычно не менее 2 % (в неблагоприятных случаях достигает 10 %). В микроанализаторах используются спектрометры, оснащенные набором кристаллов-анализаторов, позволяющих регистрировать излучение в интервале длин волн от 1,2 до 12 Å. В этом интервале находятся  $K_a$ -линии элементов с атомными номерами от 11 до 32. Для анализа элементов с большими  $Z$  (вплоть до урана) используются линии  $L$ - и  $M$ -серий, попадающие в указанный интервал и имеющие меньшие значения  $E_c$ . Длины волн  $K_a$ -линий легких элементов (с атомными номерами  $Z < 10$ ) лежат за пределами спектрального диапазона, в котором эффективно работают применяемые в стандартных спектрометрах кристаллы-анализаторы. Однако использование пленочных псевдокристаллов и дифракционных решеток позволяет расширить диапазон анализируемых элементов до бериллия. При проведении количественного микроанализа поверхность образца должна быть гладкой и достаточно плоской, поскольку рельеф и наклон поверхности сильно влияют на абсорбционную поправку и коэффициент обратного рассеяния электронов. Поэтому в РСМА используют высококачественные плоские шлифы. Для исключения эффекта зарядки электронным лучом плохо проводящих образцов на их поверхность напыляют тонкую пленку углерода или алюминия (при этом, естественно, учитывается возможное влияние пленки на результаты анализа). Исследования состава с помощью РСМА могут производиться в различных режимах. Для проведения суммарного анализа, когда определяется среднее (по площади) содержание элементов в образце, сканирование электронного луча производится при небольшом увеличении по достаточно большому уча-

стку поверхности, содержащему много характерных неоднородностей. При этом регистрируется число квантов аналитических линий за заданное время и могут быть получены картины распределения элементов по поверхности – фотографии в соответствующих характеристических лучах (рис. 7.10). Выполнение локального (точечного) анализа осуществляется набором квантов излучений при фиксированной наводке электронного луча на определенную точку образца (например, на частицу включения или выделения второй фазы). С целью изучения распределения концентрации элемента вдоль определенного направления (для проведения линейного анализа) регистрируется пиковая интенсивность характеристического излучения (скорость счета импульсов) при непрерывном медленном перемещении электронного зонда в этом направлении. Возможно также выполнение пошагового точечного анализа вдоль заданной траектории зонда.

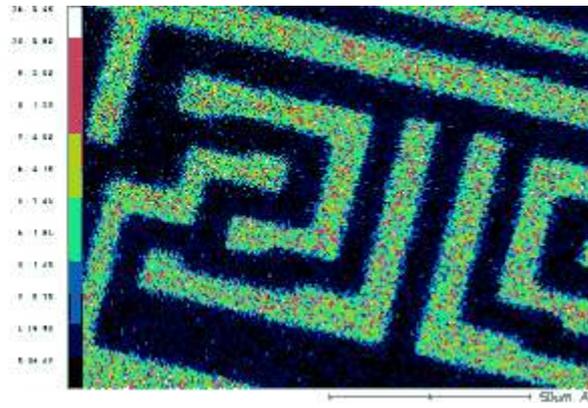


Микросхема

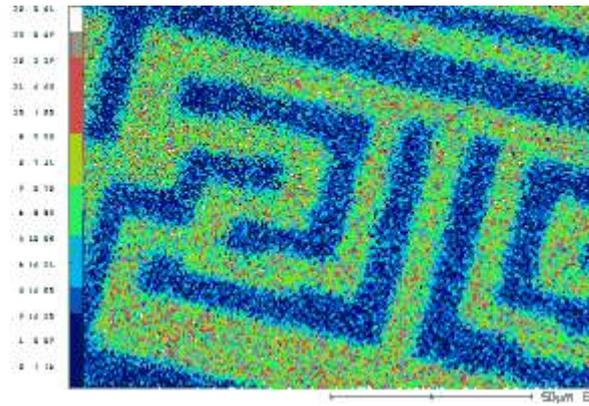


Распределение кислорода

Рис. 7.10. Распределение химических элементов по поверхности интегральной схемы (см. также с. 90)



Распределение алюминия



Распределение кремния

Рис. 7.10. Окончание

## 8. СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Сканирующая зондовая микроскопия (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. Развитие сканирующей зондовой микроскопии послужило также основой для развития новых методов в нанотехнологии – технологии создания структур с нанометровыми масштабами.

В сканирующих зондовых микроскопах исследование микрорельефа поверхности и ее локальных свойств проводится с помощью специальным образом приготовленных 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. 8.1 схематично показан общий принцип организации обратной связи сканирующего зондового микроскопа.

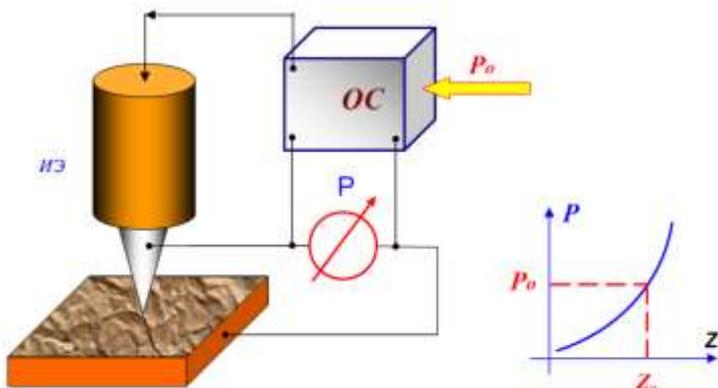


Рис. 8.1. Схема организации системы обратной связи зондового микроскопа

Система обратной связи поддерживает значение параметра  $P$  постоянным, равным величине  $P_0$ , задаваемой оператором. Если расстояние зонд – поверхность изменяется (например, увеличивается), то происходит изменение (увеличение) параметра  $P$ . В системе ОС формируется разностный сигнал, пропорциональный величине  $\Delta P = P - P_0$ , 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  $\sim 0,01 \text{ \AA}$ . 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 (кадровая развертка) и процесс повторяется вновь. Записанный таким образом при сканировании сигнал обратной связи обрабатывается компьютером, и затем СЗМ-изображения 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.

### 8.1. Принцип действия силового туннельного микроскопа

Исторически первым в семействе зондовых микроскопов появился сканирующий туннельный микроскоп (СТМ). Принцип работы СТМ основан на явлении туннелирования электронов через узкий потенциальный барьер между металлическим зондом и проводящим образцом во внешнем электрическом поле (рис. 8.2).

Первым прототипом СЗМ стал СТМ (рис. 8.4, 8.5), изобретенный в 1981 г. учеными исследовательской лаборатории ИВМ в Цюрихе Герхардом Биннигом и Хайнрихом Рёерером (рис. 8.3).

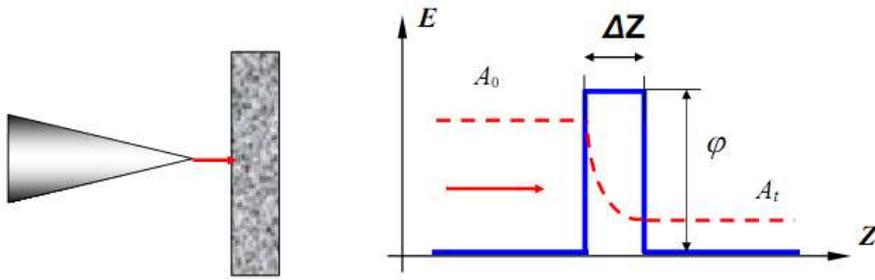


Рис. 8.2. Схема туннелирования электронов через потенциальный барьер в туннельном микроскопе

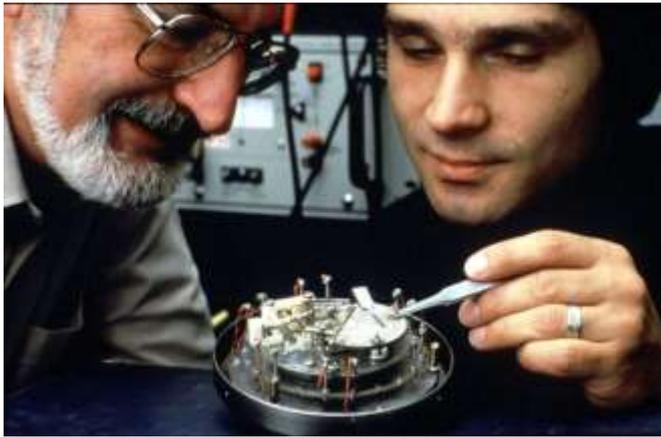


Рис. 8.3. Нобелевские лауреаты Хайнрих Рёпер (Heinrich Rohrer) – слева и Герхард Бинниг (Gerd Binnig) – справа из IBM Zurich Research Laboratory, изобретатели первого поколения СТМ



Рис. 8.4. Первый СТМ (Deutsches Museum)



*a*



*b*

Рис. 8.5. Примеры СЗМ: *a* – СТМ WA Technology (UK);  
*b* – СЗМ Solver PRO M (ЗАО «Нанотехнологии – МДТ»;  
 Москва, Зеленоград)

С его помощью впервые были получены реальные изображения поверхностей с атомарным разрешением, в частности реконструкция  $7 \times 7$  на поверхности кремния. Как видно из названия, одним из основных элементов СЗМ является зонд. В СТМ в его качестве используется острая проводящая игла, закрепленная на гибкой консоли (рис. 8.6).

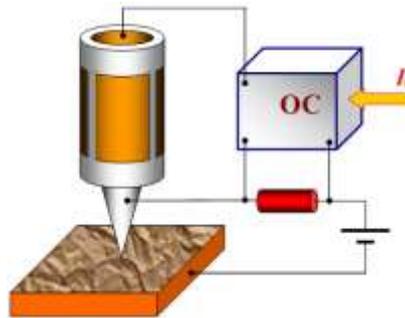


Рис. 8.6. Схема работы сканирующего туннельного микроскопа

Если между иглой и образцом приложить напряжение смещения, то при приближении острия иглы к образцу на расстояние порядка 1 нм между ними возникает ток туннелирования, величина которого зависит от расстояния «игла–образец», а направление – от полярности напряжения. При удалении острия иглы от исследуемой поверхности туннельный ток уменьшается, а при приближении – возрастает. Таким образом, используя данные о туннельном токе в некотором множестве точек поверхности, можно построить изображение топографии поверхности. В зависимости от измеряемого параметра – туннельного тока или расстояния между иглой и поверхностью – возможны два режима работы СТМ:

1) *по методу постоянного туннельного тока* (рис. 8.7,*a*) 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. В режиме постоянного тока можно с высокой точностью измерять нерегулярные поверхности, но измерения занимают больше времени;

2) при исследовании атомарно гладких поверхностей часто более эффективным оказывается получение СТМ-изображения поверхности *по методу постоянной высоты*  $Z = const$ . В этом случае зонд перемещается над поверхностью на расстоянии нескольких ангстрем, при этом изменения туннельного тока регистрируются в качестве СТМ-изображения поверхности (рис. 8.7, б). Сканирование производится либо при отключенной ОС, либо со скоростями, превышающими скорость реакции ОС, так что ОС отрабатывает 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.

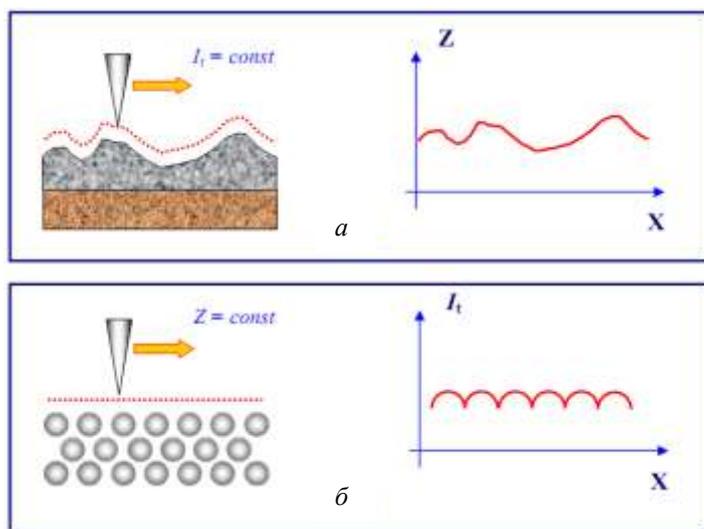


Рис. 8.7. Формирование СТМ изображений поверхности по методу постоянного туннельного тока (а) и постоянного среднего расстояния (б)

Высокое пространственное разрешение СТМ определяется экспоненциальной зависимостью туннельного тока от расстояния до поверхности. Разрешение в направлении по нормали к поверхности достигает долей ангстрема. Латеральное же разрешение зависит от качества зонда и определяется в основном не макроскопическим радиусом кривизны кончика острия, а его атомарной структурой (рис. 8.8). При правильной подготовке зонда на его кончике с большой вероятностью находится либо одиночный выступающий атом, либо небольшой кластер атомов, который локализует его на размерах,

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.

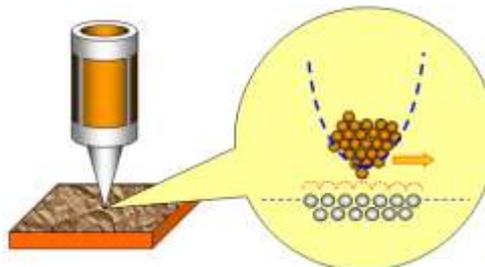


Рис. 8.8. Реализация атомарного разрешения в СТМ

С помощью таких зондов удается получать пространственное разрешение вплоть до атомарного, что продемонстрировано многими исследовательскими группами на образцах из различных материалов.

## **8.2. Измерение вольт-амперных характеристик туннельного контакта**

С помощью СТМ можно снимать вольт-амперные характеристики (ВАХ) туннельного контакта в различных точках поверхности, что позволяет судить о локальной проводимости образца и изучать особенности локальной плотности состояний в энергетическом спектре электронов. Для регистрации ВАХ туннельного контакта в СТМ применяется следующая процедура (рис. 8.9). На СТМ-изображении поверхности выбирается область образца, в которой предполагается произвести измерения. Зонд СТМ выводится сканером в соответствующую точку поверхности. Для получения ВАХ контакта обратная связь на короткое время разрывается и к туннельному промежутку прикладывается линейно нарастающее напряжение. При этом синхронно с изменением напряжения регистрируется ток, протекающий через туннельный контакт. Во время снятия ВАХ на время разрыва обратной связи на электрод сканера подается потенциал, равный потенциалу непосредственно перед разрывом.

В каждой точке производится снятие нескольких ВАХ. Итоговая ВАХ получается путем усреднения набора ВАХ, снятых в одной точке. Усреднение позволяет существенно минимизировать влияние шумов туннельного промежутка.

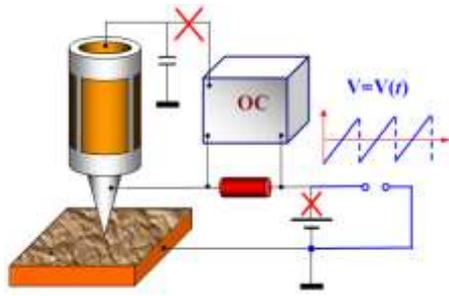


Рис. 8.9. Схема регистрации ВАХ туннельного промежутка СТМ

### 8.3. Туннельная спектроскопия

СТМ позволяет получать ВАХ туннельного контакта «зонд–поверхность» в любой точке поверхности и исследовать локальные электрические свойства образца (рис. 8.10). Для характерных напряжений на туннельном контакте порядка 0,1–1 В и туннельных токов на уровне 0,1–1 нА сопротивление туннельного контакта  $R_t$  по порядку величин составляет  $10^8 \div 10^{10}$  Ом. Как правило, сопротивление исследуемых в СТМ образцов  $R_s$  существенно меньше  $R_t$ , и характер ВАХ определяется в основном свойствами небольшой области образца вблизи туннельного контакта.

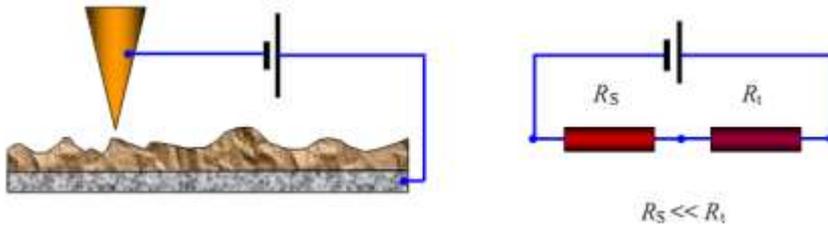


Рис. 8.10. Эквивалентная схема туннельного контакта по постоянному току

Характер туннельной ВАХ существенно зависит от энергетического спектра электронов в образце. На рис. 8.11 приведена энергетическая диаграмма туннельного контакта двух металлов.

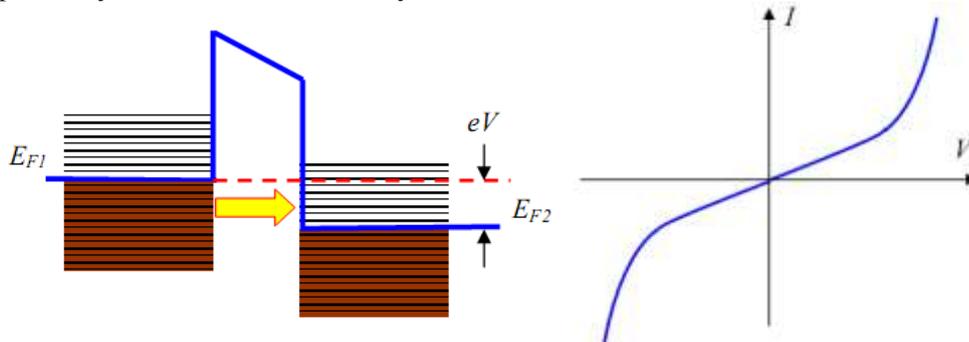


Рис. 8.11. Энергетическая диаграмма туннельного контакта двух металлов и характерный вид ВАХ туннельного контакта «металл–металл»

В туннельном токе участвуют в основном электроны с энергиями вблизи уровня Ферми. При прямом смещении (рис. 8.11) электроны туннелируют из заполненных состояний зоны проводимости зонда на свободные состояния зоны проводимости образца. При обратном смещении электроны туннелируют из образца в зонд. Величина туннельного тока определяется напряжением смещения, коэффициентом прозрачности барьера и плотностью состояний вблизи уровня Ферми.

Исследования локальных туннельных спектров различных материалов проводят, как правило, в условиях высокого вакуума (поскольку туннельный ток очень чувствителен к состоянию поверхности исследуемых образцов) и при низких температурах (так как тепловые возбуждения сильно размывают особенности в электронных спектрах).

### 8.3.1. Вольт-амперная характеристика контакта «металл–металл»

Туннелирование электронов через барьер между двумя металлами рассматривалось во многих работах задолго до появления СТМ. Для малых напряжений смещения зависимость туннельного тока от напряжения линейная и проводимость туннельного контакта определяется в основном параметрами барьера.

При очень высоких напряжениях форма барьера будет сильно изменяться и ток будет описываться формулой Фаулера – Нордгейма. Типичная ВАХ, наблюдаемая для туннельного контакта «металл–металл», изображена схематически на рис. 8.11. Как видно из рис. 8.11, ВАХ туннельного контакта «металл–металл» нелинейна и, как правило, практически симметрична.

### 8.3.2. Вольт-амперная характеристика контакта «металл–полупроводник»

Полупроводниковые образцы имеют более сложную структуру энергетического спектра электронов (рис. 8.12).

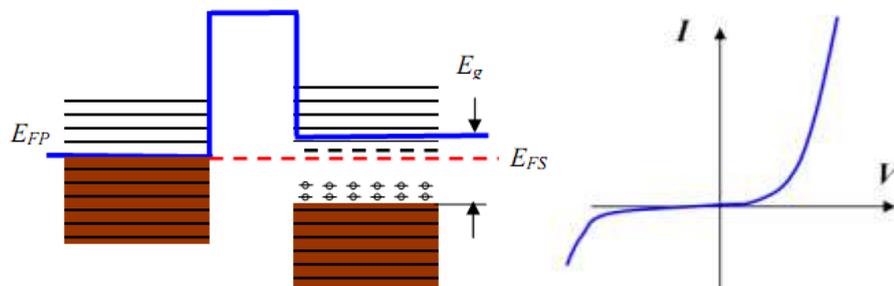


Рис. 8.12. Энергетическая диаграмма и характерный вид ВАХ туннельного контакта «металл–полупроводник»

Наличие запрещенной зоны и примесных уровней в спектре полупроводниковых материалов делает ВАХ туннельного контакта «металл–полупроводник» сильно нелинейной. Существенный вклад в туннельный ток

дают также поверхностные состояния и уровни энергии, связанные с адсорбированными на поверхности чужеродными атомами. Поэтому исследования локальных туннельных спектров полупроводниковых материалов проводят в условиях высокого вакуума.

Неконтролируемое присутствие на поверхности адсорбированных атомов сильно усложняет интерпретацию получаемых в эксперименте туннельных спектров. Кроме того, тепловые возбуждения приводят к значительному уширению дискретных уровней энергии, соответствующих локализованным состояниям, а также сильно размывают положение краев зоны проводимости и валентной зоны. В качестве примера на рис. 8.13 приведен туннельный спектр образца GaAs.

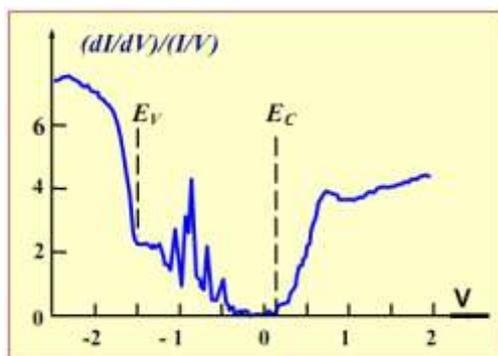


Рис. 8.13. СТМ-спектр поверхности кристалла *n*-GaAs

Туннельные спектры позволяют определить положения краев зоны проводимости и валентной зоны относительно уровня Ферми, а также идентифицировать спектральные пики, связанные с примесными состояниями внутри запрещенной зоны полупроводников.

#### 8.4. Измерение локальной работы выхода в сканирующем туннельном микроскопе

Для неоднородных образцов туннельный ток является не только функцией расстояния от зонда до образца, но и зависит от значения локальной работы выхода электронов в данном месте поверхности. Для получения информации о распределении работы выхода применяется метод модуляции расстояния «зонд–образец»  $\Delta Z$ . С этой целью в процессе сканирования к управляющему напряжению на *Z*-электроре сканера добавляется переменное напряжение с внешнего генератора на частоте  $\omega$ .

Это приводит к тому, что расстояние «зонд–образец» оказывается промодулированным на частоте  $\omega$  (рис. 8.14). Частота  $\omega$  выбирается выше частоты полосы пропускания петли обратной связи, для того чтобы система обратной связи не могла отрабатывать данные колебания зонда. Амплитуда переменного напряжения  $U_m$  выбирается достаточно малой, чтобы возмущения туннельного промежутка также были малыми.

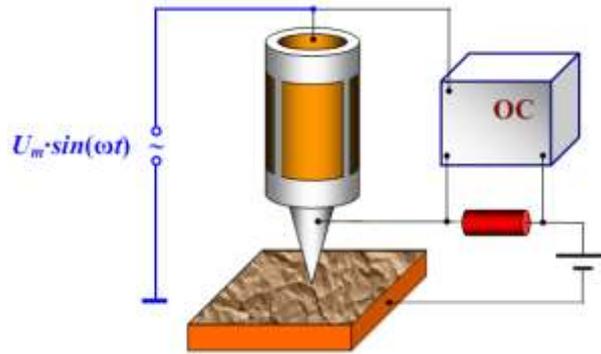


Рис. 8.14. Схема регистрации локальной работы выхода

В свою очередь, колебания расстояния «зонд–образец» приводят к тому, что появляется переменная составляющая тока на частоте  $\omega$ . Таким образом, амплитуда малых колебаний туннельного тока на частоте  $\omega$  оказывается пропорциональна корню квадратному из величины локальной работы выхода электронов с поверхности образца:

$$I_{\omega} = I_0 \frac{2KU_m}{\hbar} \sqrt{2m\phi(x, y)}$$

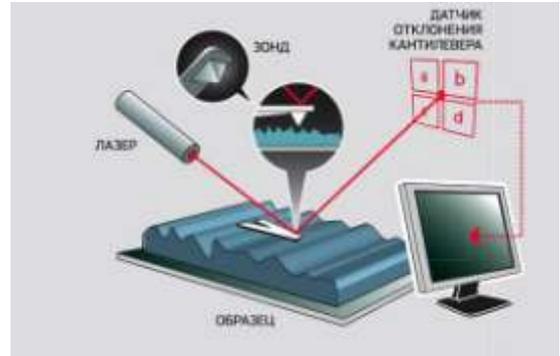
Детектируя амплитуду колебаний туннельного тока в каждой точке кадра, можно построить одновременно с рельефом  $Z = f(x, y)$  распределение величины локальной работы выхода  $\phi(x, y)$  на исследуемом участке поверхности.

### 8.5. Атомно-силовой микроскоп

В 1986 г. Герхард Биннинг совместно с Калвином Куэйттом и Кристофером Гербером изобрели новый тип микроскопа, названный ими атомно-силовым микроскопом (АСМ). Современный АСМ представлен на рис. 8.15.



*a*



*b*

Рис. 8.15. Микроскоп VT AFM 25 на базе сверхвысоковакуумной установки Multiprobe P фирмы Omicron (Германия) (*a*); схема сканирующего АСМ (*b*)

С помощью АСМ можно получать изображения поверхности как проводящих, так и непроводящих материалов с атомарным разрешением, причем при атмосферном давлении. АСМ может использоваться для определения микрорельефа поверхности любых веществ, как проводящих, так и непроводящих, с его помощью можно наблюдать всевозможные несовершенства структуры, локализованные на изучаемых поверхностях, например дислокации или заряженные дефекты, а также всяческие примеси. Кроме того, АСМ позволяет выявить границы различных блоков в кристалле, в частности доменов. В последнее время с помощью атомного силового микроскопа физики стали интенсивно изучать биологические объекты, например молекулы ДНК и другие макромолекулы, главным образом, для целей нарождающегося перспективного направления – биомолекулярной технологии. Интересно, что АСМ позволяет решать не только прикладные задачи, но и глобальные проблемы фундаментальной физики. В частности, определив с его помощью поведение межатомных сил и константы взаимодействий между атомами поверхности и острия, можно сделать довольно точные заключения о существовании или отсутствии новых фундаментальных взаимодействий. Дополнительным преимуществом АСМ является возможность наряду с измерениями топографии поверхностей визуализировать их электрические, магнитные, упругие и другие свойства.

В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие между зондом и поверхностью (а не эффект туннелирования), для регистрации которого используются специальные зондовые датчики, представляющие собой упругую консоль с острым зондом на конце (рис. 8.16). Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью.

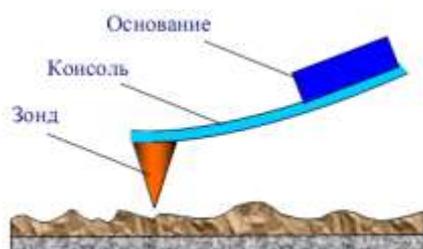


Рис. 8.16. Схематическое изображение зондового датчика АСМ

На рис. 8.17 схематически представлена кривая зависимости межатомной силы от расстояния между острием иглы и образцом. По мере приближения иглы к поверхности атомы иглы начинают все сильнее притягиваться к атомам образца. Сила притяжения будет возрастать до тех пор, пока атомы не сблизятся настолько, что их электронные облака начнут отталкиваться за счет электростатического взаимодействия. При дальнейшем уменьшении межатомного расстояния электростатическое отталкивание ослабляет силу притяжения. Эти силы уравниваются при расстоянии между атомами порядка двух ангстрем.

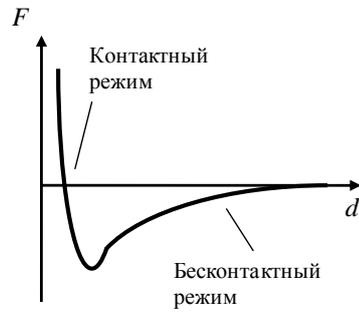


Рис. 8.17. Зависимость силы межатомного взаимодействия от расстояния между острием и образцом

Получение АСМ-изображений рельефа поверхности связано с регистрацией малых изгибов упругой консоли зондового датчика. В АСМ для этой цели широко используются оптические методы (рис. 8.18).

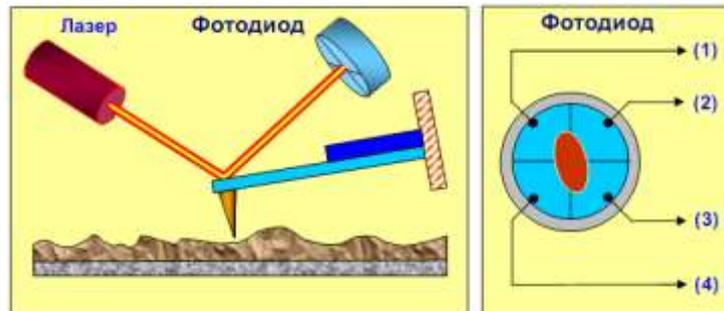


Рис. 8.18. Схема оптической регистрации изгиба консоли зондового датчика

Величина  $\Delta I_z$  используется в качестве входного параметра в петле ОС АСМ (рис. 8.19). Система ОС обеспечивает  $\Delta I_z = \text{const}$  с помощью пьезоэлектрического исполнительного элемента, который поддерживает изгиб консоли  $\Delta Z$  равным величине  $\Delta Z_0$ , задаваемой оператором.

При сканировании образца в режиме  $\Delta Z = \text{const}$  зонд перемещается вдоль поверхности, при этом напряжение на Z-электроре 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.

Условно методы получения информации о рельефе и свойствах поверхности с помощью АСМ можно разбить на две большие группы – *контактные квазистатические* и *бесконтактные колебательные*. Это зависит от сил взаимодействия зонда с поверхностью, которые разделяют на короткодействующие и дальнедействующие.

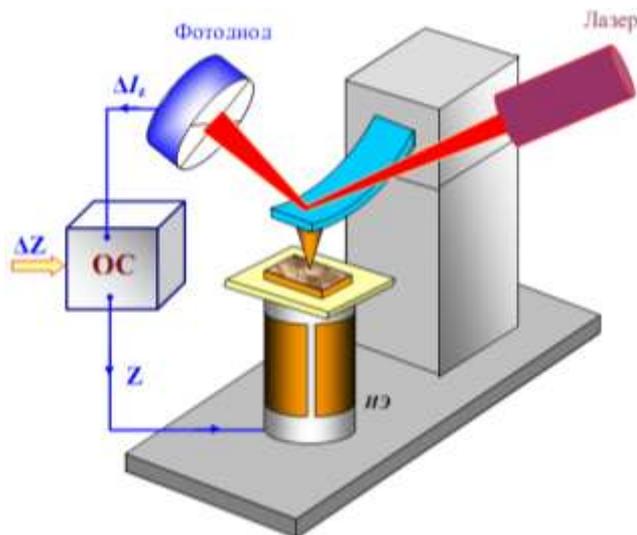


Рис. 8.19. Упрощенная схема организации ОС в АСМ

Короткодействующие силы возникают на расстоянии порядка  $1-10 \text{ \AA}$  при перекрытии электронных оболочек атомов острия иглы и поверхности и быстро уменьшаются с увеличением расстояния. В короткодействующее взаимодействие с атомами поверхности вступает только несколько атомов (в пределе один) острия иглы. При получении изображения поверхности с помощью этого типа сил АСМ работает в *контактном режиме*. При работе АСМ в этом режиме 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 (силе притяжения или отталкивания), либо *при постоянном среднем расстоянии* между основанием зондового датчика и поверхностью образца.

При сканировании образца в режиме  $F_z = \text{const}$  система ОС поддерживает постоянной величину изгиба кантилевера и силу взаимодействия зонда с образцом (рис. 8.20). При этом управляющее напряжение в петле ОС, подающееся на Z-электрод сканера, будет пропорционально рельефу поверхности образца.

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 ( $Z = \text{const}$ ). В этом случае зондовый датчик движется на некоторой средней высоте  $Z_{\text{ср}}$  над образцом (рис. 8.21), при этом в каждой точке регистрируется изгиб консоли  $\Delta Z$ , пропорциональный силе, действующей на зонд со стороны поверхности. АСМ-изображение в этом случае характеризует пространственное распределение силы взаимодействия зонда с поверхностью.

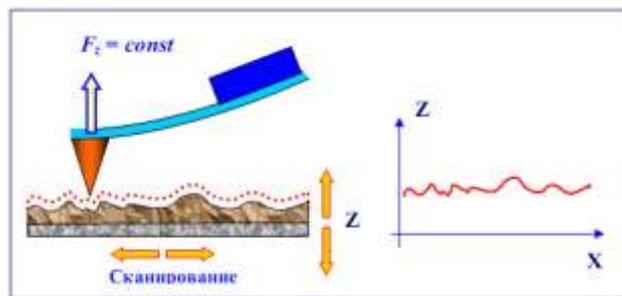


Рис. 8.20. Формирование АСМ-изображения при постоянной силе взаимодействия зонда с образцом

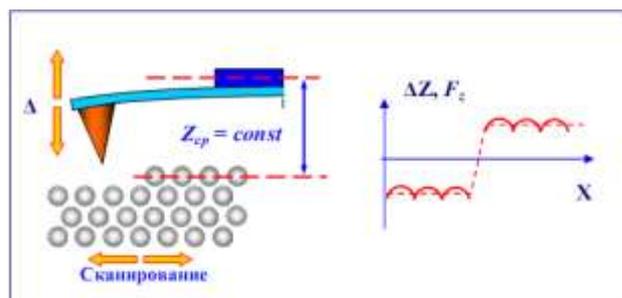


Рис. 8.21. Формирование АСМ-изображения при постоянном расстоянии между зондовым датчиком и образцом

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 непригодны для исследования образцов, обладающих малой механической жесткостью, таких как структуры на основе органических материалов и биологические объекты.

Возникновение дальнедействующих сил обусловлено ван-дер-ваальсовым, электростатическим или магнитным взаимодействием. Такие силы характеризуются более слабой зависимостью от расстояния и проявляются при величине зазора «игла–образец» от единиц до нескольких тысяч ангстрем (обычно это 5–10 нм). Существенно, что в дальнедействующее взаимодействие в силу его сравнительно слабого спада с увеличением расстояния вносят вклад значительное число атомов, образующих острие иглы зонда. Исследование поверхности при использовании дальнедействующих сил производится в *бесконтактном режиме*.

Промежуточное положение между контактным и бесконтактным занимает режим периодического кратковременного контакта иглы с поверхностью в процессе сканирования, так называемый «*полуконтактный*» режим (иногда его называют прерывисто-контактным, а в иностранной литературе – *intermit-*

tent contact или tapping mode). В этом режиме консоль колеблется на собственной резонансной частоте с высокой амплитудой порядка 10–100 нм. При таких амплитудах игла соприкасается с поверхностью в момент максимального отклонения консоли вниз от положения равновесия, что существенно изменяет частоту, фазу и амплитуду ее колебаний (рис. 8.22). Этот режим характеризуется более высоким разрешением в горизонтальной плоскости.

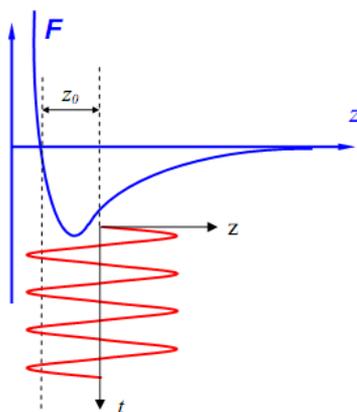


Рис. 8.22. Выбор рабочей точки при «полуконтактном» режиме колебаний кантилевера

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.

## 8.6. Исследование топологии интегральных микросхем методами сканирующей зондовой микроскопии

Повышение степени интеграции сверхбольших интегральных схем (СБИС) приводит к значительному уменьшению размеров элементов топологии (до 0,18–0,35 мкм и менее): ширина элементов становится соизмеримой с высотой. При этом резко возрастает влияние конфигурации профиля элементов топологии на стабильность параметров и работоспособность СБИС. В данных условиях важнейшее значение приобретает технологический контроль таких показателей качества процесса формирования элементов СБИС, как профиль вытравленных структур, отсутствие на стенках элементов и на дне рельефов остатков вторичных продуктов реакций плазмохимического травления.

Развитие методов технологического контроля в микроэлектронике следует от визуального контроля микро- и макродефектов, измерений размеров элементов в плоскости к контролю пространственных дефектов и размеров меньше 0,5 мкм, характеризующих трехмерную конфигурацию микро-

рельефа топологических структур. Контроль элементов топологии с размерами 0,18–0,35 мкм и менее оптическими методами становится невозможным. Метод атомно-силового зондового сканирования, применяемый в научных исследованиях, позволяет проводить контроль конфигурации профиля топологии с субмикронными размерами и разрешением от 1 до 10 нм в плане (латеральным) и от 0,1 до 0,5 нм по вертикали. Это метод неразрушающего контроля, не требует специальной подготовки образцов и вакуума и может применяться в условиях «чистых зон».

В технологии производства интегральных схем есть множество проблем контроля качества проведения технологических операций, эффективно решить которые можно было бы с использованием атомно-силового микроскопа. Например, одна из ключевых операций – контроль профиля травления. Это касается и в целом мониторинга технологических процессов, который также основан на анализе тестов, состоящих из многочисленных повторяющихся структур.

**Методика эксперимента.** Исследование топологических слоев проведено на специальных тестовых матрицах, изготовленных по технологическим маршрутам серийно выпускаемых интегральных микросхем (ИМС). В данной работе исследовались два вида тестовых матриц с гребенками из шин поликристаллического кремния и с гребенками из шин металлизации алюминием. Шины шириной 0,5; 0,55; 0,6; 0,65 мкм и зазорами между ними 0,5; 0,6; 0,7 и 5 мкм располагались на рельефах SiO<sub>2</sub> (ширина 0,7; 1 и 2 мкм, зазоры 0,7; 1 и 2 мкм соответственно). Таким образом, каждая тестовая матрица содержала в себе 48 образцов различных комбинаций топологических слоев – всего 92.

В работе использовался атомно-силовой микроскоп NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь). Применялись стандартные кремниевые кантилеверы производства NT-MDT и Micromash Co (Россия).

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Методом АСМ возможно получить полное изображение трехслойной топографии «подложка–рельеф–шина» ИМС (рис. 8.23) с точной оценкой высоты элементов. Реальная форма шин поликристаллического кремния в плане отличается от идеальной полосы. В середине выступающего рельефа SiO<sub>2</sub> шина имеет наименьшую ширину, а по границам рельефа и в промежутках между полосами рельефа – наибольшую. Кроме того, наблюдается сужение от основания шины к ее верхней поверхности: вертикальное сечение шин поликристаллического кремния, полученное методом АСМ, имеет форму трапеции.

Выбор размера поля сканирования в АСМ определяется задачами исследования. Если необходимо проконтролировать дефектность шин, точность контура, их непрерывность, следует использовать максимальные поля сканирования (32x32 мкм<sup>2</sup>). Для измерения же вертикальных и горизонтальных размеров единичной шины предпочтительнее выбирать поле сканирования 10x10 мкм<sup>2</sup> и меньше.

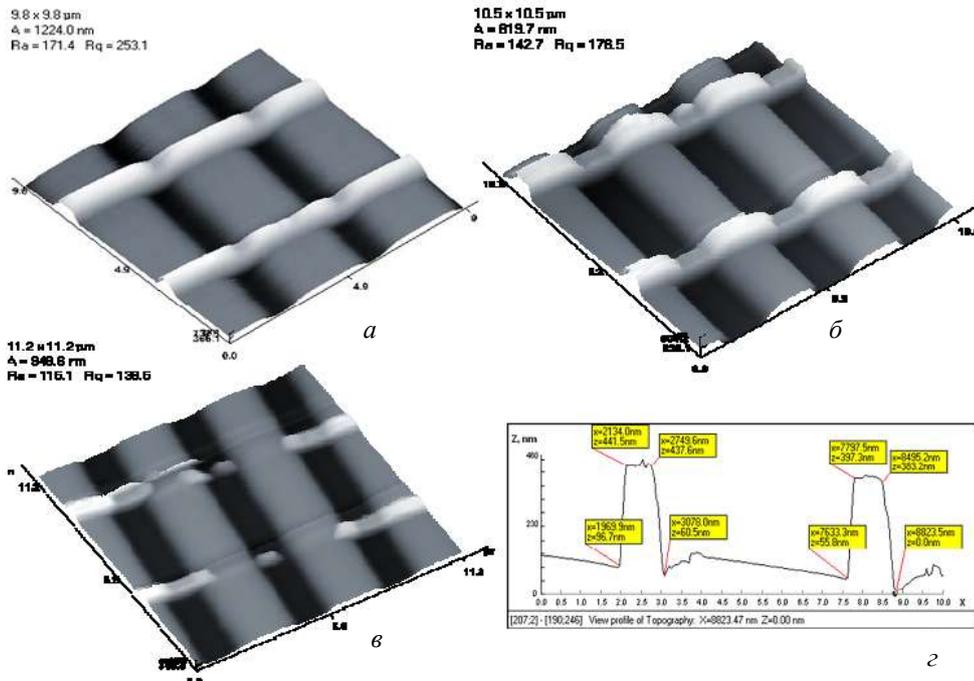


Рис. 8.23. Трехмерные АСМ-изображения топографии ИМС с шинами и нижележащими рельефами: фрагмент с поликремниевыми шинами, поле сканирования  $10 \times 10 \text{ мкм}^2$  (а); фрагмент с алюминиевыми шинами, поле сканирования  $10 \times 10 \text{ мкм}^2$  (б); участок разрывов алюминиевых шин (в); профиль поперечного сечения изображения (б) через середины алюминиевых шин по центру рельефа (г)

АСМ дает возможность кроме отклонения в латеральных размерах (по ширине шины) фиксировать отклонение по высоте шин. Так, на поле  $17 \times 17 \text{ мкм}$  отклонения по высоте различных шин на одном рельефе от максимальной (760 нм) могут иметь значения от 240 до 60 нм.

Обнаружено, что перетравливание шин, заметное по нарушению правильных очертаний контура шины, может снижать ее высоту почти в два раза. По АСМ-изображению фрагментов поликремниевых шин правильной формы с параллельными краями высота составила 600 и 620 нм, а высота шин с искаженными очертаниями – 360 и 310 нм. Высота шин в промежутках рельефов колебалась от 630 до 830 нм.

Неоднородность высот шин может проявляться даже при переходе на другие участки в пределах десятка микрометров. Так, высота двух поликремниевых шин на одном участке составила 470 и 700 нм, а на соседнем – 640 и 600 нм. Чем больше отклонения латеральной формы шин от правильных параллельных контуров, тем больше у них отклонения и вертикальных размеров. Высоты шин неправильной формы составили 370 и 580 нм на одном рельефе изображения и 300 и 380 нм на соседнем рельефе. У шин правильной геометрической формы отклонения высот значительно меньше, например,

у шин высотой 640 и 513 нм на одном рельефе зафиксирована высота 610 и 590 нм на соседнем рельефе изображения.

Опытным путем подобрано оптимальное расположение шин относительно направления сканирования. Наилучшим оказалось расположение шин параллельно направлению сканирования. Плавный подъем зонда относительно рельефа шины в этом случае предупреждает срывы на изображении. При расположении шин под углом к направлению сканирования на стороне шины, на которую «наезжает» зонд, образуются срывы, вызванные слишком резким увеличением рельефа. Высота же всех элементов микросхемы, несмотря на срывы, и при расположении шин под углом к направлению сканирования определяется правильно: высота рельефа около 400 нм, высота шин относительно рельефа 630–690 нм. Перпендикулярное расположение шин по отношению к направлению сканирования также не позволяет сканеру точно отрабатывать достаточно высокий для АСМ рельеф. Поэтому происходит некоторое завышение высот шин из-за инерционности пьезосканера: их высота, определенная по такому изображению, составляет 720–740 нм, что на 20–50 нм выше значения, определенного при ориентации шин параллельно направлению сканирования.

Одновременное с измерением геометрических размеров шин исследование нижележащего рельефа  $\text{SiO}_2$  показало, что может иметь место отклонение в его латеральных размерах в сравнении с проектными нормами.

Образец ИМС с гребенками из шин поликристаллического кремния использовался для отработки методического подхода к АСМ-исследованию топологии ИМС, который затем применялся на образце с металлизацией алюминием.

Сравнительный анализ АСМ-изображений образца микросхемы с алюминиевыми шинами выявил их меньшую высоту и большую точность формы по сравнению с образцом микросхемы с кремниевыми шинами. У алюминиевых шин края в плане параллельны друг другу, не сужаются в центре рельефа. Ширина алюминиевой шины в верхней плоскости практически равна ширине у основания (рис. 8.24, *а, б*). Высота алюминиевых шин, определенная по соседним профилям, составила 355 и 347 нм для шин на одном профиле изображения и 345 и 342 нм для тех же шин на соседнем профиле изображения. Таким образом, для алюминиевых шин кроме меньшей высоты характерна большая стабильность размеров. Высота рельефов  $\text{SiO}_2$ , на которых расположены шины в этом образце, также ниже и составляет 280 нм. Кроме того, в данном образце точнее выдержан интервал размеров «полоса–промежуток». Он ближе к заданной величине  $2 \times 2 \text{ мкм}^2$ , чем у первого образца. АСМ хорошо фиксирует разрывы шин и дефекты их формы (рис. 8.24, *а*).

На поле сканирования  $10 \times 10 \text{ мкм}^2$  (рис. 8.24, *б*) интегральная высота рельефов в рассматриваемой микросхеме составляет 280 нм, а высота шин – 340 нм. Получив гистограмму высот нормированной поверхности изображения участка микросхемы с алюминиевыми шинами на поле  $30 \times 30 \text{ мкм}^2$ , получаем три пика: 740, 396 и 123 нм. Разность между первым и вторым 344 нм составляет высоту шин, а разность между вторым и третьим, равная 273 нм, – высоту рельефов.

Совмещение режима Torsion с трехмерным изображением топографии дает возможность кроме определения высот топологических слоев выявить структуру их поверхности: зеренное строение материала шин, в особенности алюминиевых (рис. 8.24).

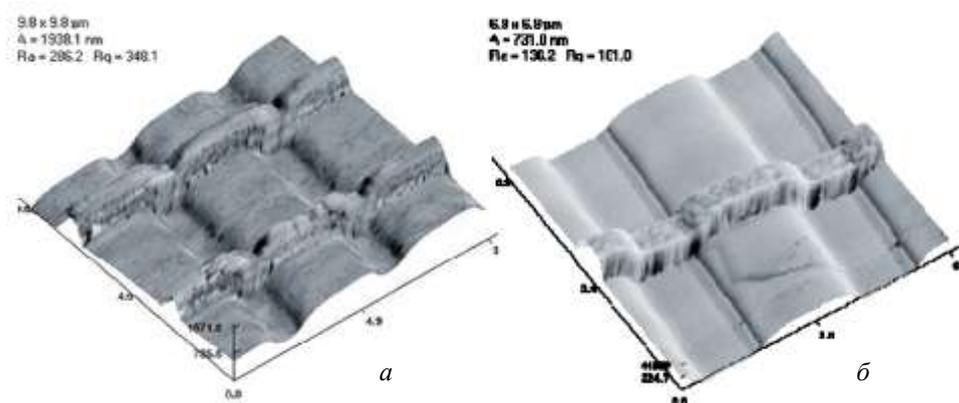


Рис. 8.24. Трехмерное изображение топографии поверхности ИМС, совмещенное с режимом Torsion: фрагмент с поликремниевыми шинами, поле 10x10 мкм<sup>2</sup> (а); фрагмент с алюминиевыми шинами (б)

## 8.7. Атомно-силовая микроскопия в задачах проектирования приборов микро- и нанoeлектроники

Можно выделить две основные области применения АСМ. Первая представлена панорамным анализом изображений поверхности, по своей сути традиционным для оптической и электронной микроскопии. Вторая область применения, выходящая за рамки обычного микроскопического анализа, связана с использованием АСМ как инструментального средства в технологии.

Под панорамным анализом понимается получение и исследование изображений поверхности в различных режимах работы АСМ. Здесь наблюдается общая тенденция использования АСМ как универсального средства прецизионных измерений не только топографии поверхности, но и различных физических величин и полей.

**Топографическое изображение поверхности.** Измерение и контроль линейных размеров и формы рельефных структур материалов микро- и нанoeлектроники являются одними из основных технологических операций. АСМ выступает здесь как метрологическое средство измерения микрорельефа и шероховатости поверхности. Например, на рис. 8.25 приведено топографическое изображение элементов интегральной схемы, полученное на микроскопе SOLVER P7-SPMLS-MDT (НТ-МДТ), которое может быть использовано для визуального и метрического контроля. Размер исследуемых образцов может составлять от долей миллиметра до 30 см в диаметре, а область сканирования – достигать 100x100 мкм и более.

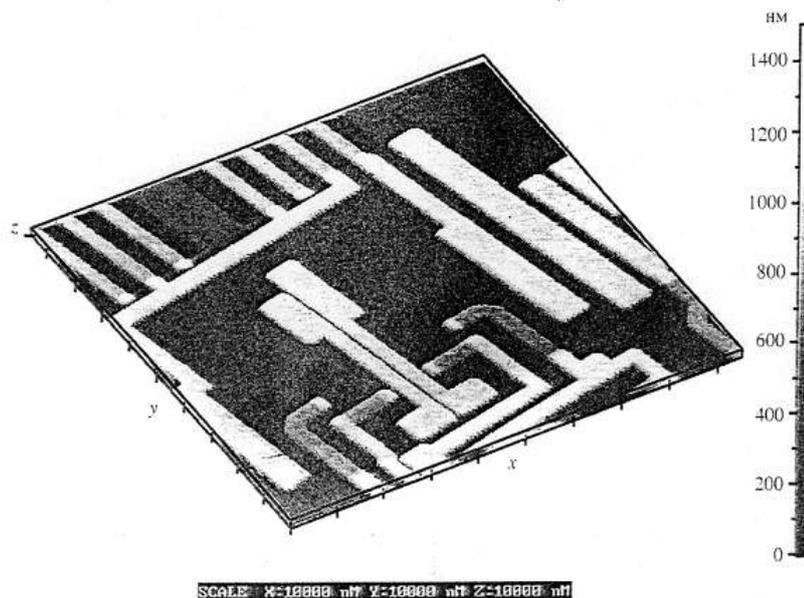


Рис. 8.25. Топографическое изображение интегральной схемы, полученное на микроскопе SOLVER P7-SPMLS-MDT. Область сканирования составляет 100x100 мкм

**Наноструктуры, квантовые точки.** Анализ топографических изображений поверхности остается важным и наиболее часто используемым в исследованиях морфологии полупроводниковых структур. АСМ нашел широкое применение для изучения низкоразмерных квантовых наноструктур, образующихся при гетероэпитаксиальном росте напряженных полупроводников методами молекулярно-лучевой эпитаксии и газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений и гидридов. В многочисленных работах наглядно продемонстрированы высокие возможности применения АСМ в легкодоступных комнатных условиях для исследования различных полупроводниковых квантово-размерных структур с нанометровым пространственным разрешением. Метод позволяет определить размеры квантовых точек: диаметр и высоту, тонкие детали их формы, плотность на единицу площади и распределение по размерам. Все эти характеристики принципиально важны для контролируемого роста квантовых точек с малым разбросом по размерам и оценки их нестабильности при выдержке на воздухе. Метод АСМ также был использован для изучения морфологии поверхностей с квантовыми ямами, например в системе InGaN/GaN, и квантовыми нитями.

**Исследования in situ в жидкости.** Принципиально новые возможности открываются при исследовании методом АСМ физико-химических процессов на границе «жидкость – твердое тело». Например, путем последовательного получения in situ топографических изображений одного и того же участка поверхности было проведено изучение кинетики травления в водных растворах HF слоя SiO<sub>2</sub> после ионной имплантации и наноструктурированных мате-

риалов. До сих пор микроскопические исследования подобных явлений можно было проводить только *ex situ*.

Для мониторинга быстропротекающих процессов, к которым можно отнести травление или рост кристаллов, необходима высокая скорость записи топографических изображений поверхности. Обычно сканирование поверхности образца происходит в течение 2–4 мин. Минимальное время сканирования зависит от топографии поверхности образца. В последние годы достигнута ускоренная запись топографического изображения. Всего за 6 с может быть получено изображение размером 100x100 мкм. Проблема повышения скорости записи затрагивает целый комплекс вопросов, связанных с приборной базой микроскопа, а именно с разработкой коротких кантиллеров и оптимизацией системы измерения их отклонения, контролем обратной связи и нелинейностью пьезосканера, увеличением соотношения «сигнал–шум». Однако ее решение открывает широкие перспективы для исследований *in situ* роста кристаллов и пленок. Например, для скоростной регистрации процесса роста кристалла кальцита в жидкости были использованы прямоугольные кантиллеры длиной 26, шириной 13, толщиной 0,3 мкм, резонансной частотой 303 (на воздухе) и 100 кГц (в воде), константой упругости 0,66 Н/м. Всего за 1,2 с было получено изображение (250x250 нм) ступеней, образующихся из винтовых дислокаций в процессе роста.

**Система параметров для анализа шероховатости и микрорельефа поверхности.** Морфология поверхности кристаллов и пленок, тесно связанная с механизмами роста и реальной структурой, является важнейшим диагностическим признаком. Так как для АСМ нет ограничений, связанных с проводимостью исследуемых образцов, и полученные в режиме топографии изображения, в отличие от СТМ, отражают реальный микрорельеф, то этот метод сейчас стал наиболее широко используемым для характеристики морфологии поверхности кристаллов и пленок. Переход к нанометровому диапазону размеров сделал необходимым переосмысление системы параметров для характеристики поверхностей. Шероховатость поверхности уже рассматривается на атомном уровне. Для анализа шероховатости и локальной структуры поверхности различных материалов на основе топографических изображений была разработана система метрических и фрактальных параметров. Параметры, многие из которых включены в международные стандарты, определены в терминах классической статистики, спектрального анализа и фрактальной геометрии и могут быть использованы для сертификации поверхностей.

*Метрические параметры* можно разделить на три группы: *амплитудные, функциональные и пространственные.*

К *амплитудным параметрам*, характеризующим шероховатость поверхности, относятся:  $S_v$  – размах высот (peak-peak height, ISO 4287/1), нм;  $S_a$  – средняя арифметическая шероховатость (average roughness, ISO 4287/1), нм;  $S_q$  – средняя квадратическая шероховатость (root mean square roughness, ISO 4287/1), нм;  $S_z$  – десять точек по высоте (ten point height, ISO 4287/1), нм;  $S_{sk}$  – асимметрия (surface skewness, ISO 4287/1), нм;  $S_{ku}$  – эксцесс (surface kurtosis, ANSI B.46.1), нм;  $S_{kku}$  – контрэксцесс (function of kurtosis), 1/нм;  $S_{cs}$  –

спектральная когерентность (coherent spectral);  $FCR(r)$  – функция корреляционной шероховатости (correlate roughness function), нм;  $ACF(r)$  – автокорреляционная функция (autocorrelation function), нм;  $PSD(f)$  – спектральная функция шероховатости (power spectral density), 1/нм;  $RKF(r)$  – функция кинетической шероховатости (kinetic function roughness), нм;  $RHF(r)$  – функция иерархической шероховатости (hierarchy roughness function), нм.

К *функциональным параметрам*, которые, в отличие от амплитудных, характеризуют рельеф в локальной области и степень гладкости поверхности, относятся:  $S_{sc}$  – средняя кривизна вершины (mean summit curvature), 1/нм;  $S_{dq}$  – среднеквадратическое отклонение угла наклона вершины (root mean square slope, ISO 4287/1), 1/нм;  $S_{dr}$  – выделенный участок поверхности (surface area ratio), %;  $S_{bi}$  – индекс основной поверхности (surface bearing index);  $S_{ci}$  – индекс сохранения гладкости поверхности (core fluid retention index);  $S_{vi}$  – индекс сохранения гладкости впадины (valley fluid retention index);  $S_{pk}$  – приведенная высота вершины (reduced peak height, DIN 4776), нм;  $S_k$  – шероховатость глубины впадины (core roughness depth, DIN 776), нм;  $S_{vk}$  – приведенная высота впадины (reduced valley height, DIN 4776);  $S_{ds}$  – плотность вершин (density of summits), 1/мкм<sup>2</sup>.

*Пространственные параметры* позволяют определить анизотропию поверхности и периодичность структуры. Эта группа параметров ориентирована на использование массива цифровых данных изображения поверхности, подвергнутых дискретному преобразованию Фурье. К ним относят:  $S_{wi}$  – индекс направления радиальной длины волны (radial wavelength index);  $S_{td}$  – направление текстуры (texture direction), град;  $S_{tdi}$  – индекс направления текстуры (index texture direction);  $S_{rw}$  – радиальная длина волны (параметр периодичности структуры) (radial wavelength), нм.

*Фрактальные параметры*. Фрактальные измерения, в отличие от физических и технических, имеют своей целью количественно оценить структуру поверхности, определив масштабную инвариантность и самоподобие формы, меру хаотичности структуры и т.п. В настоящее время разработано несколько методов фрактального анализа изображений в СЗМ, это метод «область–периметр», метод вариаций и метод структурной функции. Общая идея, лежащая в основе этих методов, базируется либо на размерности Хаусдорфа – Безиковича  $D_F$ , либо на спектре фрактальных размерностей  $D_q$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М. : Мир, 2003. – 683 с.
2. Фелдман Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок / Л. Фелдман, Д. Майер. – М. : Мир, 1989. – 344 с.
3. Вудраф Д. Современные методы исследования поверхности / Д. Вудраф, Т. Делчар. – М. : Мир, 1989. – 564 с.
4. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. – М. : Мир, 1987. – 600 с.
5. Карпасюк В.К. Современные физические методы исследования материалов / В.К. Карпасюк. – Астрахань : АПИ, 1994. – 232 с.
6. Брандон Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каилан. – М. : Техносфера, 2004. – 384 с.
7. Драго Р. Физические методы в химии. В 2 т. / Р. Драго. – М. : Мир, 1981.
8. Бериченко Н.Н. Методы электронной и ионной спектроскопии для исследования поверхности и границ раздела в полупроводниковой электронике / Н.Н. Бериченко, Н.Р. Аигина // Зарубежная электронная техника. – 1986. – № 9 (304), № 10 (305).
9. Бублик В.Т. Методы исследования структуры полупроводников и металлов / В.Т. Бублик, А.Н. Дубровина. – М. : Metallurgia, 1978. – 272 с.
10. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии : учеб. пособие для старших курсов вузов / В.Л. Миронов. – Н. Новгород, 2004. – 114 с.
11. Исследование топологии интегральных микросхем методом атомно-силовой микроскопии / В.А. Пилипенко, Т.В. Петлицкая, С.А. Чижик, Т.А. Кузнецова // Материалы VII Международного семинара «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии», г. Минск, 2006. – Минск, 2006. – С. 108–114.
12. Арутюнов П.А. Атомно-силовая микроскопия в задачах проектирования приборов микро- и наноэлектроники. Ч. 1 / П.А. Арутюнов, А.Л. Толстихина // Микроэлектроника. – 1999. – Т. 28, № 6. – С. 405–414.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОТЕСТИРОВАНИЯ

- 1. Современное состояние и перспективы развития физических методов исследований.**
- 2. Объекты и методы исследований**  
Исследуемые свойства материалов и методы их контроля.
- 3. Оптические методы исследования материалов**  
Электронная спектроскопия. Молекулярная спектроскопия. Спектроскопия рамановского рассеяния. Эллипсометрия. Оптическая микроскопия. Оптическая профилометрия поверхности структур. Конструкция и характеристики некоторых устройств.
- 4. Рентгеновские методы исследования структуры материалов**  
Физические основы методов. Рентгенофазный, рентгеноспектральный методы. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Конструкция и устройство аппаратуры для рентгенофазового и рентгеноспектрального (электронно-зондового) анализа.
- 5. Ядерно-физические методы анализа**  
Методы оже-спектроскопии, масс-спектроскопия вторичных ионов и методы обратного резерфордского рассеяния. Измерение концентрации и концентрационных профилей. Аппаратурная реализация.
- 6. Электронная и ионная микроскопия**  
Просвечивающая и растровая электронная микроскопия. Сканирующая ультразвуковая микроскопия. Туннельная и атомно-силовая микроскопия. Аппаратурная реализация.

Учебное издание

**Смирнов** Серафим Всеволодович

**МЕТОДЫ И ОБОРУДОВАНИЕ КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА  
НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР И НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ  
МОНОЛИТНЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ**

Учебное пособие

Дизайн обложки – А.И. Секачева

Тираж 100. Заказ № 411.

Томский государственный университет  
систем управления и радиоэлектроники

634050, г. Томск, пр. Ленина, 40.

Тел.: 53-30-18