

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
"Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского"

Д.Е. Николичев, А.В. Боряков
ЛОКАЛЬНАЯ ДИАГНОСТИКА СОСТАВА
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСИСТЕМ МЕТОДОМ
СКАНИРУЮЩЕЙ ОЖЕ-МИКРОСКОПИИ

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано методической комиссией физического факультета
для студентов ННГУ, обучающимся по направлениям
210600 – "Нанотехнология в электронике"
210100 – "Электроника и микроэлектроника"

НИЖНИЙ НОВГОРОД
Издательство Нижегородского государственного университета
2011

УДК 543.428.2:539.25
ББК В.344в7
Н-63

Н-63 Николичев Д.Е., Боряков А.В. ЛОКАЛЬНАЯ ДИАГНОСТИКА СОСТАВА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОСИСТЕМ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ОЖЕ-МИКРОСКОПИИ: Учебно-методическое пособие — Н.Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2011. — 110 с., илл. - 55, табл. - 2, библи. – 11.

Рецензент: д.ф.-м.н. В.Г. Шенгуров

Рассматриваются физические основы методов электронной оже-спектроскопии, сканирующей оже-микроскопии и принципы работы растрового электронного микроскопа. Описана методика исследования морфологии поверхности и состава полупроводниковых наноструктур с нанометровым разрешением. Приведены данные анализа состава самоорганизованных кремний-германиевых систем и тонкопленочных структур разбавленных магнитных полупроводников

Для студентов старших курсов и магистратуры физического факультета, обучающихся по специальностям 210600 – "Нанотехнология в электронике" и 210100 – "Электроника и микроэлектроника", направление специализации — "Физика твердотельных наноструктур"

УДК 543.428.2:539.25
ББК В.344в7

© Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, 2011
© Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского, 2011

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|-----|
| СОДЕРЖАНИЕ..... | 3 |
| УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ | 4 |
| ВВЕДЕНИЕ..... | 5 |
| Глава 1. Метод электронной оже-спектроскопии | 9 |
| 1.1. Физические основы образования оже-электронов | 9 |
| 1.2. Энергия оже-перехода..... | 13 |
| 1.3. Вероятность оже-процесса | 14 |
| 1.4. Ширина оже-пика | 15 |
| 1.5. Характеристики оже-процесса | 17 |
| 1.6. Типичный спектр в ЭОС..... | 19 |
| 1.7. Тонкая структура спектра и артефакты измерений в ЭОС | 20 |
| 1.8. Анализаторы кинетических энергий электронов | 23 |
| 1.9. Методы нейтрализации зарядки поверхности..... | 26 |
| 1.10. Обработка и интерпретация спектров | 28 |
| Глава 2. Метод растровой электронной микроскопии..... | 35 |
| 2.1. Источники электронов | 35 |
| 2.2. Система фокусировки электронного пучка | 36 |
| 2.3. Настройка электронной колонны..... | 40 |
| 2.4. Детекторы вторичных электронов | 43 |
| 2.5. Процессы, протекающие в материале при воздействии электронного пучка... | 45 |
| 2.6. Формирование изображения в методе РЭМ | 48 |
| 2.7. Механизмы формирования контраста на изображении..... | 50 |
| 2.8. Математическая обработка изображений в РЭМ..... | 55 |
| Глава 3. Метод сканирующей оже-микроскопии..... | 60 |
| 3.1. Локальный элементный анализ в методе СОМ..... | 60 |
| 3.2. Карта распределения элементов в методе СОМ..... | 62 |
| 3.3. Методика послойного анализа в СОМ | 65 |
| Глава 4. Ионное травление | 67 |
| 4.1. Ионная очистка | 67 |
| 4.2. Источник ионов | 67 |
| 4.3. Юстировка ионного, электронного зондов и анализатора | 70 |
| Глава 5. СВВ комплекс Omicron Multiprobe RM..... | 76 |
| 5.1. Оборудование и характеристики комплекса..... | 77 |
| 5.2. Загрузка образца в вакуумный объем..... | 83 |
| 5.3. Подготовка образцов в вакууме | 87 |
| Глава 6. Исследование наноструктур методом СОМ | 88 |
| 6.1. Описание структур | 88 |
| 6.2. Экспериментальная часть | 90 |
| 6.3. Состав самоорганизованных НК SiGe/Si | 91 |
| 6.4. Состав пленок и дефектных областей SiMn/GaAs и SiCo/Si..... | 94 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 100 |
| КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ..... | 101 |
| ЗАДАНИЯ | 103 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Методические рекомендации | 105 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Форматы спектральных данных | 107 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Требования техники безопасности | 109 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ..... | 110 |

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- НСМ – наноструктурированный материал
КТ – квантовая точка
КН – квантовая нить
КЯ – квантовая яма
НО – nanoостровок
НК – нанокластер
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ЭОС – электронная оже-спектроскопия
СВВ – сверхвысокий вакуум
НВЭ – низкоэнергетичные вторичные электроны
ОЭ – отраженные электроны
ФОЧ – факторы относительной чувствительности
ГХ – градуировочная характеристика
РЭМ – растровая электронная микроскопия
ЭП – электронная пушка
ХРИ – характеристичное рентгеновское излучение
ТРИ – тормозное рентгеновское излучение
ВЭУ – вторично-электронный умножитель
СОМ – сканирующая оже-микроскопия
АЦЗ – анализатор типа "цилиндрическое зеркало"
ПСА – полусферический анализатор
ВЭУ – вторично-электронный умножитель
АЦП – аналого-цифровой преобразователь
СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия
СТМ – сканирующая туннельная микроскопия
АСМ – атомно-силовая микроскопия
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
РМА – рентгеновский микроанализ
РЭДС – рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия
ВИМС – вторично-ионная масс-спектроскопия
БСОМ – ближнепольная сканирующая оптическая микроскопия
СХПЭЭ – спектроскопия характеристичных потерь энергии электронов
МЛЭ – молекулярно-лучевая эпитаксия
ИЛО – импульсное лазерное осаждение
РМП – разбавленный магнитный полупроводник

ВВЕДЕНИЕ

Развитие новых научных направлений в области материаловедения, связанных с переходом к системам пониженной размерности, помимо разработки методов создания современных материалов опто- и наноэлектроники, требует также развития и совершенствования методов и подходов к исследованию таких структур. Перспективность создания приборов нового поколения на основе твердотельных систем таких, как квантовые точки (КТ), квантовые нити (КН), квантовые ямы (КЯ) и пр. несомненна. Достижение нового уровня миниатюризации в совокупности с увеличением быстродействия интегральных схем, доступ к лучшей энергоэффективности, повышению КПД, радиационной стойкости и пр. позволяют задать вектор развития приборостроения на ближайшие несколько лет. Кроме этого, интерес к производству элементов на основе низкоразмерных структур связан с возможным созданием приборов с характеристиками принципиально недоступными для объемных или микроструктурированных материалов.

Свойства наносистем определяются эффектами размерного квантования, следствием этого является зависимость их характеристик от размера и геометрии, состава и структуры [1]. Поэтому при создании новых наноструктурированных материалов основной задачей является определение и контроль этих параметров. При переходе к системам пониженной размерности возникает задача изучения их свойств с нанометровым разрешением. Для исследования геометрии в наномасштабе применяются методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), самые распространенные из которых сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия (СТМ, АСМ). Дополнительными и полезными режимами работы СЗМ могут быть электростатическая и магнитная СЗМ, в которых возможно качественное определение электрических и магнитных свойств материала, а также реализуемы режимы определения механических свойств - микро- и нанотвердости.

Одним из самых информативных методов изучения структуры и свойств твердотельных микро- и наносистем является метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Метод ПЭМ с аналитическими приставками такими, как энергодисперсионный спектрометр и спектрометр характеристических потерь энергий электронов, сейчас является самым мощным и локальным для определения многообразия характеристик наноструктурированных систем. Существует два недостатка этого метода: во-первых, это дороговизна оборудования, и, во-вторых, сложность пробоподготовки. Вторым недостатком, при этом, ограничивает получение корректного аналитического сигнала и может привести к провалу эксперимента.

Для элементного анализа состава поверхности и приповерхностных слоев твердотельных образцов существует несколько методов, как, например: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) [2], рентгеновский микроанализ (РМА), вторично-ионная масс-спектроскопия (ВИМС), электронная оже-спектроскопия (ЭОС), краткий сравнительный обзор которых приведен в таблице 1.

Таблица 1. Возможности применения и характеристики некоторых аналитических методов.

| Метод | Латеральное разрешение | Преимущества | Недостатки |
|----------------------|------------------------|--|---|
| ПЭМ РЭДС СХПЭЭ | 1-5 нм | 1. Высокое разрешение; 2. Атомная структура; 3. Элементный анализ | 1. Трудоемкость пробоподготовки; 2. Сложность проведения количественного анализа; 3. Сложность интерпретации спектров в СХПЭЭ |
| наноЭСХА | 200 нм | 1. Химический анализ; 2. Субмикронное разрешение; 3. Анализ поверхности | 1. Невысокая локальность; 2. Слабый аналитический сигнал; 3. Малая распространенность метода |
| ВИМС | 50 нм | 1. Высокая чувствительность; 2. Химический анализ; 3. Профилирование по глубине | 1. Невысокая локальность; 2. Сложность интерпретации спектров; 3. Большая глубина ионного перемешивания |
| БСОМ | 50 нм | 1. Определение состава; 2. Оптические свойства 3. Топография | 1. Невысокая локальность; 2. Проведение только полуколичественного анализа; 3. Ограниченность использования образцов |
| ЭОС | 10 нм | 1. Состав (иногда химический); 2. Анализ поверхности; 3. Профилирование по глубине | 1. Сверхвысокий вакуум; 2. Специальные требования к образцам; 3. Сложность юстировки |

Из перечисленных методов для анализа состава нанобъектов необходимо выбрать оптимальный, который обладает достаточным пространственным разрешением - у большинства методов этот предел составляет около 100 нм и на сегодняшний день.

Возможности различных методик можно сравнить на Рис. 1.

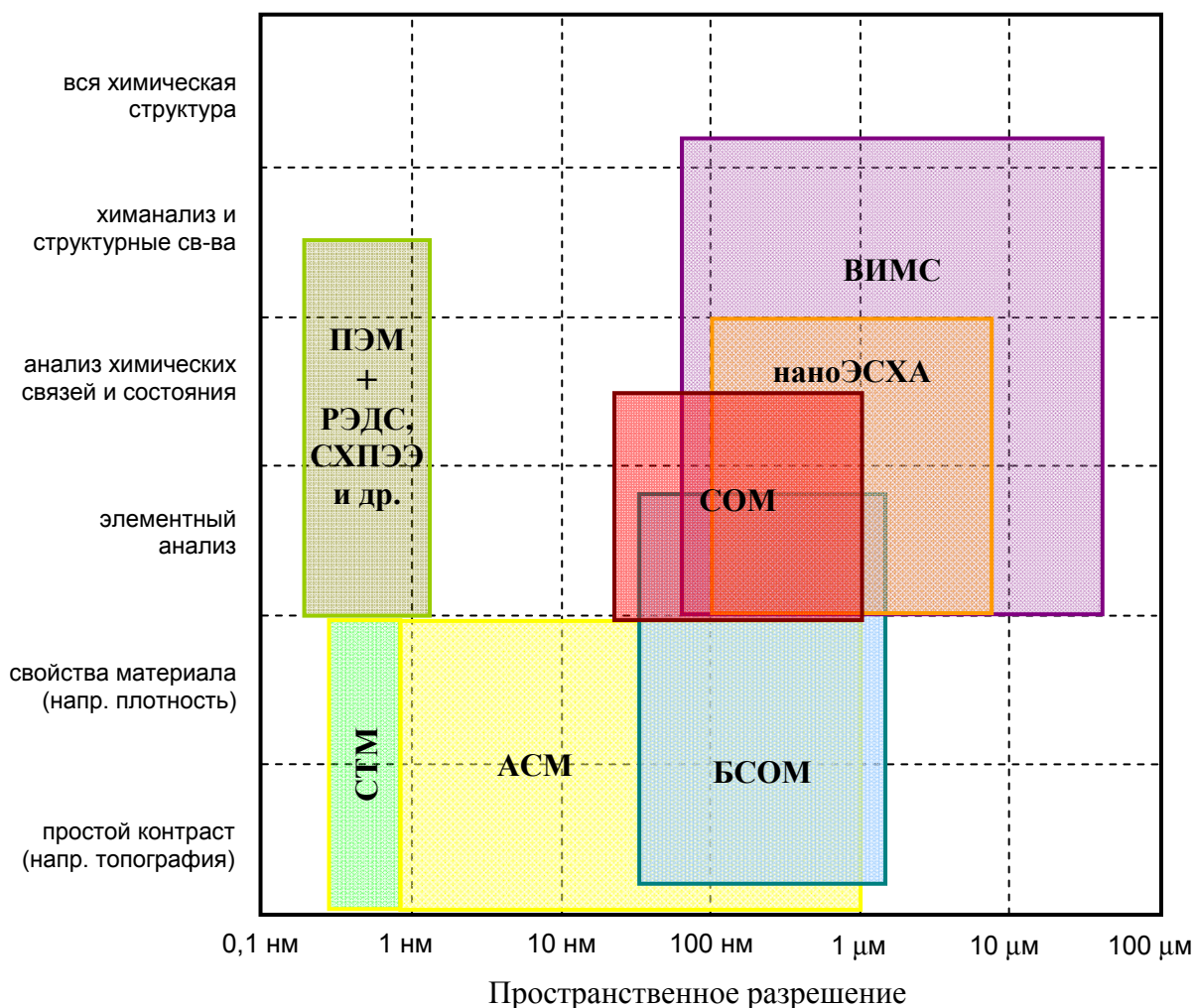


Рис. 1. Сравнительная диаграмма некоторых методов анализа поверхности и тонких пленок

Объединяя метод ЭОС с растровой электронной микроскопией (РЭМ), осуществляется возможность соединения пространственного разрешения первого с аналитическими возможностями второго метода. Таким образом, сканирующая (растровая) оже-микроскопия (СОМ, РОМ), благодаря тонкофокусированному электронному лучу и малой глубине образования характеристичных оже-электронов, позволяет исследовать

состав объектов с нанометровым разрешением во всех трех измерениях. В сочетании с послойным профилированием по глубине, метод СОМ дает возможность изучения объемного распределения состава, и метод СОМ является одним из самых удачных аналитических инструментов в руках опытного экспериментатора.

В рамках данного учебно-методического пособия будут рассмотрены методы электронной микроскопии и спектроскопии. Будут приведены примеры применения этих методов для исследования локального состава систем полупроводниковой оптоэлектроники и спинтроники. Для рассмотрения принципа работы метода СОМ будут разобраны физические основы методов электронной спектроскопии, их аппаратные характеристики и обоснованы подходы методов ЭОС и РЭМ, для получения необходимой и корректной аналитической информации о составе наноструктурированных систем.

Применение высокоточного научного оборудования, несомненно, обеспечит заинтересованность в участии студентов старших курсов в исследованиях, проводимых на ультрасовременном оборудовании ННГУ им.Н.И. Лобачевского.

Глава 1. Метод электронной оже-спектроскопии

1.1. Физические основы образования оже-электронов

Если атому передать энергию, которую он может получить при взаимодействии с высокоэнергетичным электроном или фотоном, то он может перейти в возбужденное состояние и в результате релаксации испустить электрон (несколько электронов) или фотон. Причем, независимо от того, каким образом атом перешел в неравновесное состояние, энергия испускаемого им электрона или фотона будет иметь строго определенное значение, определяемое электронной структурой атома и являющееся индивидуальной характеристикой каждого атома. Явление эмиссии двух электронов под воздействием первичного излучения, один из которых имеет характеристичную энергию, получило название оже-процесса или оже-перехода (в честь П. Оже [3]), а электрон, обладающий характеристичной энергией, называют характеристичным оже-электроном. В случае излучения высокоэнергетичного фотона говорят о рентгеновской флюоресценции. Метод, в котором источником возбуждения выступают электроны, а источником информации об элементном составе образца служат эмитированные характеристичные электроны, называется электронной оже-спектроскопией.

Рассмотрим процесс возбуждения атома пучком первичных электронов с энергий в несколько килоэлектронвольт. В методе ЭОС обычно применяют пучки с энергией от ~ 1 до 30 кэВ. Предположим, что атом вещества получает энергию при взаимодействии с высокоэнергетичным электроном (Рис. 2). Следует отметить, что в электронной оже-спектроскопии принято отсчитывать энергию от уровня Ферми (E_F).

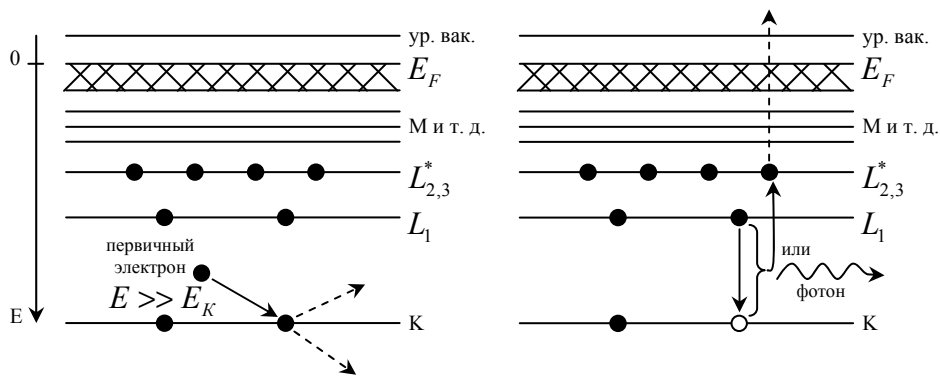


Рис. 2. Схема возбуждения атома с последующим испусканием оже-электрона или рентгеновского фотона

Падающий (первичный) электрон с энергией E взаимодействует с электроном, находящемся на K уровне атома, при этом $E > E_K$, где E_K – энергия связи электрона находящегося на уровне K атома). В результате этого взаимодействия атомом может эмитироваться электрон, выбитый с уровня K первичным электроном, и атом переходит в возбужденное ионизированное состояние, которое невыгодно энергетически. Первичный электрон после взаимодействия и электрон, выбитый с уровня K , обладают случайными кинетическими энергиями сумма, которых равна $E - E_K$, и поэтому они не могут нести никакой информации об электронных уровнях в атоме. Понижение энергии атома возможно при переходе электрона с вышележащего энергетического уровня (например, с уровня L_1^* , с энергией связи $E_{L_1^*}$)^{*} на нижележащий уровень K . В результате перехода выделяется энергия равная энергетическому промежутку между уровнями $(E_K - E_{L_1^*})$. Эта энергия может выделиться в виде фотона – явление рентгеновской флуоресценции, или же безызлучательно передаться электрону, находящемуся на уровне с энергией ионизации меньшей, чем $E_K - E_{L_1^*}$ (например, на уровне L_2^* с энергией $E_{L_2^*}$), который, после получения энергии также эмитируется из атома. Этот последний эмитированный электрон имеет характеристичную кинетическую энергию $(E_{KL_1L_2^*})$, равную:

^{*} * – указывает на то, что энергия уровня определяется для ионизированного атома, это необходимо учитывать, так как уровни энергии в нейтральном атоме и ионизированном не совпадают.

$$E_{KL_1^*L_2^*} = E_K - E_{L_1^*} - E_{L_2^*} - \Phi, \quad (1)$$

где Φ – работа выхода для данного вещества (если рассматривать детектируемые электроны, то в Φ также должна входить работа выхода материала детектора), и называется оже-электроном или характеристичным оже-электроном. В конце этого процесса атом оказывается дважды ионизированным и остается в неравновесном состоянии, но энергия атома при этом понижается по сравнению с начальным возбуждением, возникшем под действием электрона первичного пучка. Образовавшиеся две вакансии на уровнях L_1^* и L_2^* также обладают избыточной энергией, поэтому в случаях, когда у атома существуют M, N и другие, вышележащие энергетические уровни, оже-процесс может пройти с участием LMM, LNN, MNN и прочих переходов (Рис. 3).

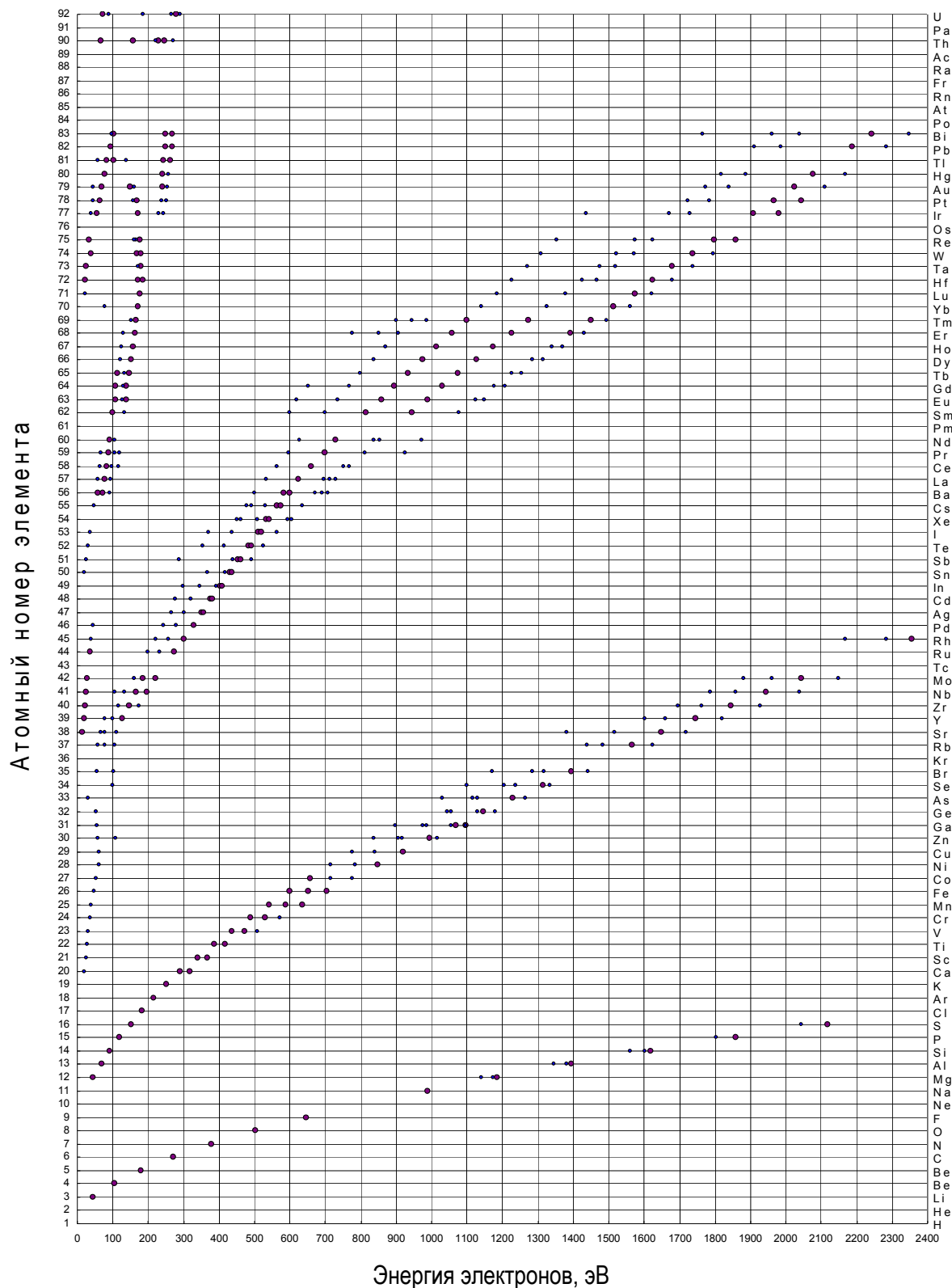


Рис. 3. Наиболее четко выраженные оже-переходы, наблюдаемые в ЭОС. Точки, имеющие более интенсивную черную окраску, представляют собой наиболее вероятные оже-переходы

1.2. Энергия оже-перехода

Если рассмотреть совокупность всех энергетических переходов в атоме, то оказывается, что их меньше максимально возможного, например, в KLL серии их может быть шесть, но возможны только пять, в силу действия правил отбора. Следует также заметить, что в определении энергии оже-электронов участвуют не те энергетические уровни, которые существуют в нейтральных атомах, а уровни, которые смещены по энергии из-за вакансии образовавшейся при взаимодействии падающего электрона и атома.

Выражение (1) является упрощенной формулой, описывающей энергию эмитированного оже-электрона. Более точным выражением, описывающим энергию оже-электрона, образовавшегося при оже-переходе (например, KL_1L_2) в атоме с атомным номером Z , является эмпирически полученное выражение Чанга и Дженкинса:

$$E_{KL_1L_2}(Z) = E_K(Z) - \frac{E_{L_1}(Z) + E_{L_1}(Z+1)}{2} - \frac{E_{L_2}(Z) + E_{L_2}(Z+1)}{2} \quad (2)$$

где $E_i(Z)$ – энергия связи электрона на i -ом уровне атома с атомным номером Z , а $E_i(Z+1)$ – энергия связи электрона на i -ом уровне для следующего элемента после Z в периодической системе, - для этих значений энергий существуют рассчитанные таблицы. Приемлемым с физической точки зрения выражением, описывающим энергию оже-перехода является:

$$E_{KL_1L_2} = E_K - E_{L_1} - E_{L_2} - F(L_1L_2 : x) + R_x^{внутр} + R_x^{внеш}, \quad (3)$$

где $F(L_1L_2 : x)$ – энергия взаимодействия между дырками на уровнях L_1^* и L_2^* в конечном состоянии атома и R_x – энергия релаксации (внутриатомная или внеатомная). Энергия релаксации обусловлена тем, что образовавшиеся вакансии на уровнях, участвующих в оже-процессе, начинают взаимодействовать не только между собой, но и с внутренними

орбиталями атома, увеличивая их энергию ионизации – это внутриатомная релаксация $R_x^{\text{внутр}}$, а также с валентными электронами атома и его окружением – это внеатомная релаксация $R_x^{\text{внеш}}$.

Энергия эмитируемого оже-электрона оказывается специфической не только для каждого атома в отдельности, но и для энергетического уровня, с которого произошел выход электрона, и уровней, которые участвовали в образовании этого электрона. Таким образом, если строить энергетический спектр эмитированных электронов, то каждый элемент, находящийся в приповерхностном слое образца, на спектре будет отмечен не одним пиком, а целым набором характеристичных линий, по которым его можно идентифицировать, а по их интенсивности можно определять концентрацию элементов. Поэтому, регистрируя энергетический спектр электронов, эмитируемых образцом под воздействием источника возбуждения, можно проводить элементный анализ поверхности образца.

1.3. Вероятность оже-процесса

Ранее было показано, что в результате релаксации возбужденного атома может образоваться высокоэнергетичный фотон или эмитироваться оже-электрон. Оба процесса одновременно, в пределах одного и того же атома, произойти не могут, т.к. в атоме, квантовомеханической системе, процессы передачи энергии квантованы. Существует экспериментально установленная связь между вероятностями обоих процессов, которая показана на рисунке 4 (для процессов с первоначально ионизированным уровнем K атома). Из данной зависимости для переходов с участием уровня K (KLL, KMM и т. д.) следует, что с увеличением атомного номера элемента вероятность оже-процесса падает, и оже-переходы для больших атомных номеров наблюдать маловероятно, но, тем не менее, это справедливо только для переходов с участием уровня K. Как только оказываются возможными оже-переходы и рентгеновская флюоресценция с участием L уровня, для серий LMM, LNN и т. д., то можно наблюдать аналогичные вероятности оже-перехода и рентгеновской флюоресценции,

что и на рисунке 4. Но с участием L уровня оже-процесс оказывается менее вероятным, чем рентгеновская флюоресценция уже при $Z \approx 60$. Поэтому оже-пики на спектре можно наблюдать всегда, только в зависимости от атомного номера элемента наиболее интенсивными пиками будут те, которые соответствуют максимальной вероятности реализации оже-процесса данной серии для атома с соответствующем Z .

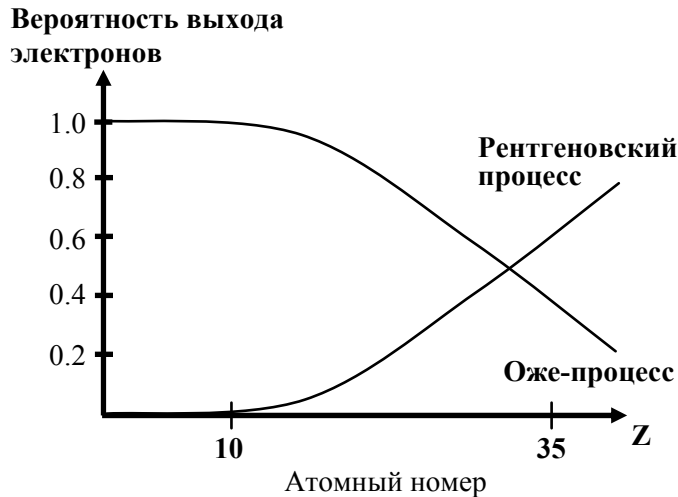


Рис. 4. Относительные вероятности генерации оже-электрона или высокоэнергетического фотона после ионизации K уровня первичным электроном

1.4. Ширина оже-пика

Несмотря на то, что электронные уровни атомов дискретные и поэтому энергия любого перехода тоже величина дискретная и строго определенная, на спектре оже-переходы не будут выглядеть в виде дельта-функций (в этом случае их бы вообще невозможно было наблюдать), оже-линии будут иметь конечную ширину на полувысоте. Причинами этого являются естественное уширение вследствие действия принципа неопределенности Гейзенберга и уширение за счет технических (аппаратных) аспектов метода ЭОС.

Рассмотрим причину естественного уширения. Когда атом находится в равновесном состоянии время жизни электронов на всех его уровнях бесконечно и энергия каждого уровня строго определена. В неравновесном состоянии, когда возможны внутриатомные переходы, время жизни

электронов (Δt) на уровнях, с которых происходит переход, составляет $\sim 10^{-16}$ сек, и энергия этих уровней уже не будет иметь строгое значение E , а будет обладать разбросом $E \pm \Delta E/2$ вследствие действия принципа неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar, \quad (4)$$

где \hbar – рационализированная постоянная Планка ($\hbar \equiv 2\pi\hbar$). Так как в оже-переходе участвуют 2 подобных уровня, то их разбросы энергий складываются и характеристичные оже-электроны вылетают из атома с энергиями (E) (см. формулу 1) нормально распределенными в интервале ($E - \Delta E, E + \Delta E$), что и обуславливает уширение пика.

Одними из наиболее важных технических аспектов, влияющими на ширину пиков, являются параметры входных и выходных щелей анализатора энергий электронов. При уменьшении ширины щелей уменьшается ΔE , в котором детектируются электроны, прошедшие энергоанализатор при данной энергии пропускания E . В результате этого повышается разрешение по энергии и падает интенсивность выходящего сигнала. И, наоборот, при увеличении ширины щелей количество электронов, достигших детектора, увеличится, и интенсивность сигнала вырастет, но разрешение по энергии ухудшится. С ухудшением разрешения по энергии будет наблюдаться дополнительное уширение пиков на спектре. Поэтому всегда необходимо искать баланс между необходимым уровнем интенсивности сигнала и нужным разрешением по энергии.

Еще один отрицательный фактор, приводящий к уширению оже-линий, это *эффект зарядки поверхности*, который описан также в разделе: "Тонкая структура спектра в ЭОС". Поверхность плохопроводящих материалов, заряжаясь под действием электронного пучка, создает внешний потенциал, который обычно не постоянен по величине во времени. Запись спектра в методе ЭОС обычно проводят в несколько

стадий с накоплением данных, и ввиду непостоянности заряда поверхности образца происходит смещение спектров относительно друг друга по оси энергий. Изменение положения оже-линий по оси энергий приводит к дополнительному уширению (размытию) пиков при сложении спектров или их длительной записи.

1.5. Характеристики оже-процесса

Рассмотрим облучение исследуемого образца пучком электронов (дополнительно процессы, происходящие в материале при его облучении, будут рассмотрены в последующих главах) с энергией, достаточной для образования оже-электронов. Как было описано выше, в этом случае в атоме возможны два процесса: оже-переходы и рентгеновская флюоресценция, – позволяющие получать информацию об элементном составе вещества, но это не единственные процессы в которых первичный электрон может потерять свою энергию. В процессе движения любого электрона через вещество возможны процессы упругого и неупругого рассеяния на дефектах, атомных остовах, других электронах, в результате которых движущийся электрон меняет свои импульс и энергию. Средний путь, проходимый электроном между двумя актами рассеяния называется длиной свободного пробега электрона.

Все вышесказанное также можно отнести и к образовавшемуся в результате оже-перехода характеристичному электрону. Если атом, участвовавший в оже-процессе, располагается на глубине, много большей, чем длина свободного пробега электрона в веществе, то испущенный характеристичный оже-электрон в своем возможном движении к поверхности образца успевает испытать много актов рассеяния, и на выходе из образца электрон будет иметь случайное значение кинетической энергии. Такой электрон уже не несет информации об исследуемом материале и становится частью неупругого фона (Рис. 6). Если же атом, в котором произошел оже-переход, располагается в приповерхностном слое на глубине меньшей, чем длина свободного пробега электрона, то в этом

случае оже-электрон может выйти из образца, не испытав ни одного акта рассеяния, и, достигнув анализатора энергий, будет зарегистрирован с энергией, значение которой характерично для данного элемента. На рисунке 5 приведена зависимость глубины выхода оже-электрона от его энергии.

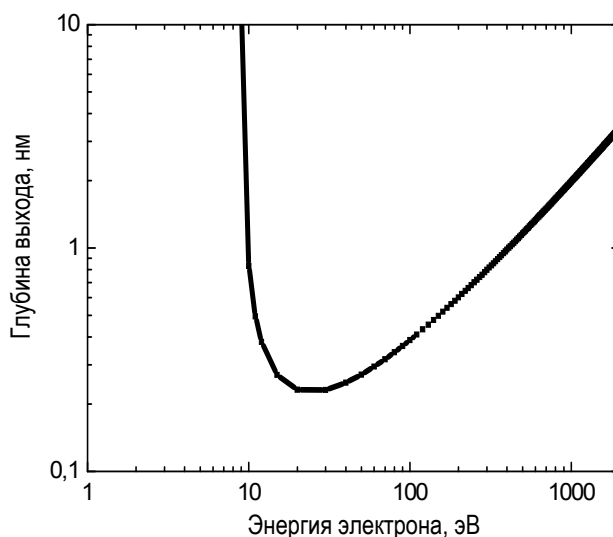


Рис. 5. Зависимость глубины выхода оже-электрона от его энергии для кремния

Как видно из рисунка 5, глубина выхода характеристичных оже-электронов составляет, в среднем, несколько монослоев в приповерхностной области образца. Поэтому можно сделать вывод о том, что метод электронной оже-спектроскопии является чувствительным к поверхностному составу и способен обеспечить высокую разрешающую способность по глубине при послойном анализе. Большинство материалов обладают избыточной поверхностной энергией, поэтому при нормальных условиях на них быстро образуются оксидный и адсорбционный слой. Например, на воздухе поверхность Si окисляется до SiO_2 толщиной в 2 нм в течение 1 секунды, а при давлении 10^{-7} Торр рост одного монослоя оксида происходит в течении минут. Для получения спектра в методе ЭОС требуются временные затраты составляющие десятки минут, а так как метод чувствителен к поверхностному составу образца, то в процессе эксперимента поверхность не должна загрязниться или изменить свой

состав за время исследования. При давлении 10^{-9} Торр рост одного монослоя сорбента происходит за время, большее одного часа. Поэтому для качественного проведения ЭОС-эксперимента необходимо, чтобы поверхность исследуемых структур оставалась атомарно-чистой в процессе эксперимента, что возможно только в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ), когда давление в аналитическом объеме спектрометра не превышает 10^{-9} Торр [4].

1.6. Типичный спектр в ЭОС

При детектировании электронов, попадающих в энергоанализатор, в методе ЭОС можно получить спектр кинетических энергий электронов, пример которого приведен на рисунке 6.

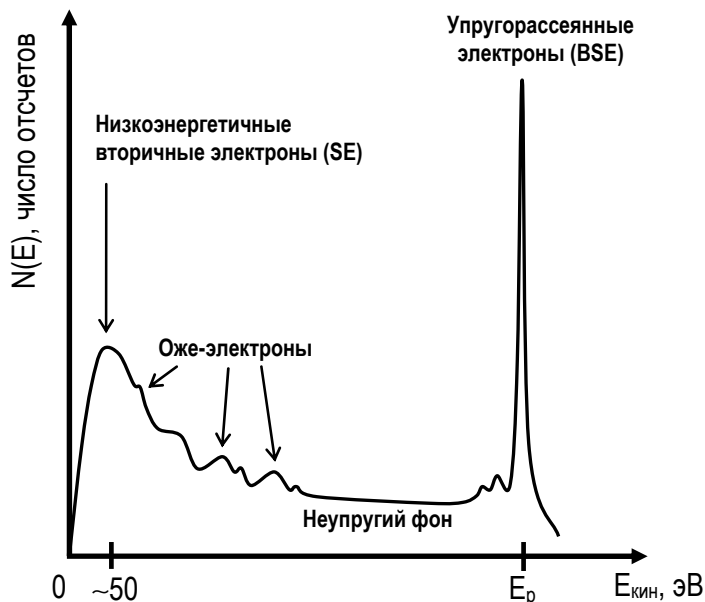


Рис. 6. Типичный спектр, получаемый в методе ЭОС

На спектре можно выделить несколько характерных особенностей: это пик от упруго рассеянных электронов, пик низкоэнергетичных вторичных электронов, который еще называют пиком “истинных” вторичных электронов (такое название сложилось по историческим причинам), оже-электронные пики и неупругий фон. Вторичными электронами в ЭОС называются все электроны, испускаемые поверхностью, первичными электронами - электроны падающего пучка.

Упругорассеянные электроны представляют собой электроны пучка, которые испытали несколько актов упругого рассеяния на атомных остовах на небольшой глубине от поверхности образца и вылетели из него, при этом их энергия мало изменилась по сравнению с начальной энергией электронов пучка (E_p). Эти электроны также называют отраженными электронами. Низкоэнергетичные вторичные электроны ("истинные" вторичные) образуются в результате возбуждения первичным пучком слабосвязанных электронов атомов и валентных зон. На форму и положение пика низкоэнергетичных вторичных электронов сильное влияние оказывает поверхностный потенциальный барьер материала. Обычно максимум пика низкоэнергетичных вторичных электронов имеет энергию $(30 \div 50)$ эВ. Оже-электронные пики отражают кинетическую энергию характеристичных оже-электронов. Именно они несут информацию об элементном составе поверхности образца. Неупругий фон образуют электроны первичного пучка, эмитированные электроны, оже-электроны и др., которые подверглись многократному упругому (на атомных остовах и дефектах) и неупругому (на слабосвязанных электронах атомов и электронах валентных зон) рассеянию в образце. В результате хаотичного движения эти электроны оказываются у поверхности, имея случайную энергию в интервале $0 \div E_p$, они могут выйти из образца и быть зарегистрированы, если этой энергии достаточно для преодоления поверхностного потенциального барьера.

1.7. Тонкая структура спектра и артефакты измерений в ЭОС

Важной особенностью любого спектра в методе ЭОС является наличие в нем тонких структурных эффектов [5], которые связаны с особенностями исследуемого вещества и механизмами взаимодействия электронного зонда и материала пробы. Рассмотрим наиболее значимые тонкие эффекты.

Химические сдвиги являются результатом взаимного притяжения атомами электронных уровней каждого при образовании химического

соединения. Вследствие этого происходит изменение энергий ионизации внутренних электронов атомов, что отражается на энергии переходов и, как следствие, на положении оже-пиков (Рис. 7; см. также формулу 3, слагаемое $R_x^{\text{внеш}}$).

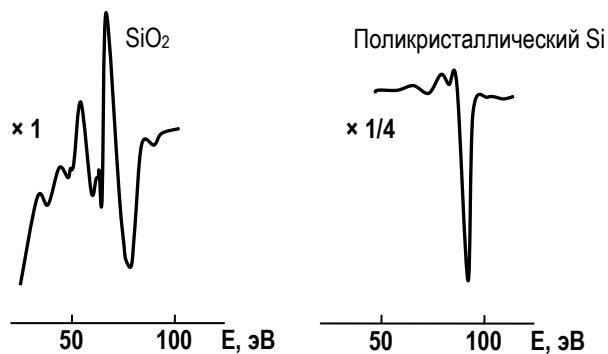


Рис. 7. Пример химического сдвига Si (KLL) на дифференцированном ЭОС спектре

Мультиплетное расщепление пиков является следствием конфигурации конечного состояния атома, дважды ионизированного после оже-перехода (Рис. 8). Определяется расщепление степенью взаимодействия между собой дырок, оставшихся на его внутренних уровнях (в формуле 3 это взаимодействие описывается членом $F(L_1L_2 : x)$ для перехода KL_1L_2).

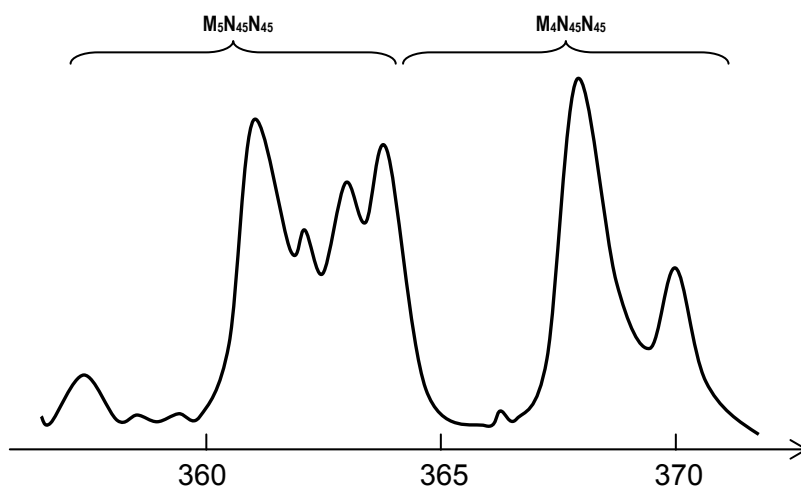


Рис. 8. Пример мультиплетного расщепления оже-перехода MNN в кадмии

Также на оже-спектре можно наблюдать пики *поверхностных и объемных плазмонных потерь*. Плазмоны образуются в результате

возбуждения высокоэнергетичными электронами одной из возможных мод колебаний электронной плотности в твердом теле (Рис. 9). Энергия, затрачиваемая на возбуждение этих колебаний, дискретна и специфична для каждого вещества, поэтому этот эффект регистрируется и анализируется в методе спектроскопии характеристичных потерь энергии электронов.

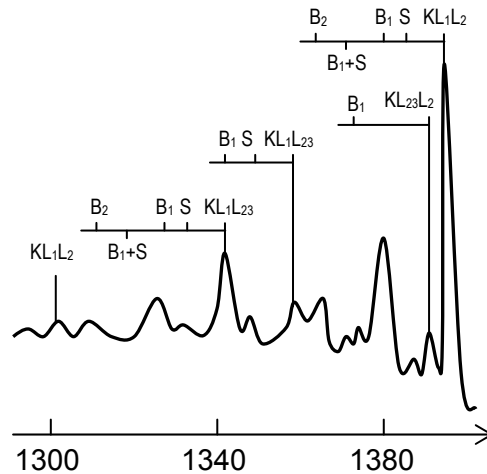


Рис. 9. Пики поверхностных (S) и объемных (B_i) плазмонных потерь для KLL спектра Al

Ионизационные потери. Они связаны с тем, что при попадании первичного электрона с энергией E_p в атом и выбивании им электрона с какого-нибудь уровня i , обладающего энергией E_i , кинетическая энергия ($E_p - E_i$) поделится между двумя этими электронами случайным образом. При этом ни один из электронов не получит энергию большую чем $E_p - E_i$, что отразится на получаемом спектре в виде ступеньки на энергии $E_p - E_i$.

Форму оже-линий, образованных переходами с участием валентных уровней (например, переход LVV кремния), также можно отнести к проявлению тонкой структуры спектров. Такие линии имеют вытянутую форму бока с низкоэнергетичной стороны пика. Это связано с тем, что любая валентная зона имеет ширину несколько электрон-вольт и, участвуя в переходе, увеличивает разброс энергий характеристичных оже-электронов в области низких кинетических энергий пика, что отражается в ассиметричной форме пиков на спектре.

В случае использования в ЭОС тонкофокусированного электронного зонда с диаметром в несколько нанометров на результат измерений будет оказывать *эффект зарядки поверхности*, который обусловлен накоплением электрического заряда поверхностью образца, под действием электронного луча в случае образца с малой проводимостью. В результате этого падающий пучок электронов отклоняется от начального положения и дефокусируется, что приводит к смещению анализируемого региона поверхности в сторону от начального положения и изменению площади выхода вторичных электронов.

1.8. Анализаторы кинетических энергий электронов

Наиболее широкое распространение в методе ЭОС получили два типа анализаторов энергий: анализатор типа цилиндрического зеркала (АЦЗ) и полусферический анализатор энергий (ПСА). На выходе любого анализатора находится детектор электронов, в качестве которого на сегодняшний день часто применяется вторично-электронный умножитель (ВЭУ), принцип действия которого рассматривается в следующей главе. Полученный детектором сигнал поступает на усилитель и далее на АЦП ЭВМ.

Схематично ПСА изображен на рисунке 10 (ПСА аналогичного дизайна использован в СВВ комплексе Omicron Multiprobe RM). Анализатор состоит из двух основных частей: полусферический концентрический анализатор и колонна с системой фокусирующих электростатических линз и промежуточных линз, создающих потенциал смещения для изменения энергии вторичных электронов. Электроны с различной энергией, прошедшие через входную щель анализатора в область между двумя полусферическими электродами, имеющими разность потенциала V_0 , на выходе из ПСА будут фокусироваться под действием электростатических сил в разных точках. Поэтому в выходную щель анализатора, а затем и в детектор, попадают лишь электроны с

определенной (заданной) энергией. Таким образом происходит сепарирование электронов по кинетической энергии.

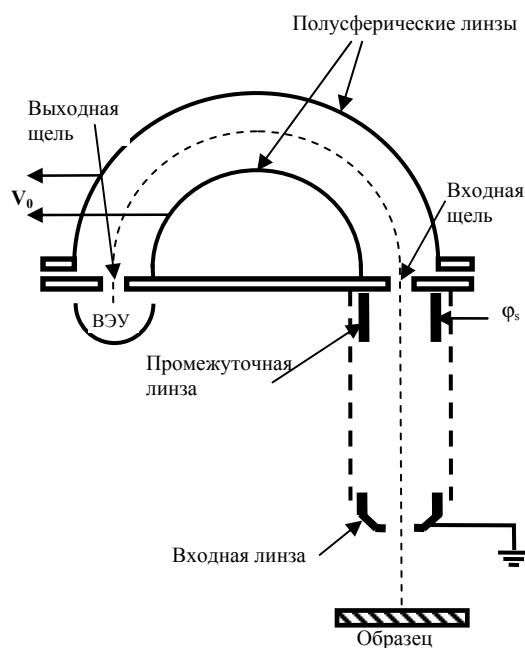


Рис. 10. Схема и принцип действия ПСА

Условие прохождения анализатора для электронов, движущихся по оси анализатора (на Рис. 10 - штрихованная линия), которое связывает энергию электронов E , разность потенциалов V_0 полусфер и их радиусы R_1 (внутренний) и R_2 (внешний) является:

$$eV_0 = E(R_2/R_1 - R_1/R_2). \quad (9)$$

ПСА может работать в двух режимах: постоянного задерживающего потенциала и постоянной функции пропускания.

В режиме постоянного задерживающего потенциала энергия всех входящих в анализатор вторичных электронов уменьшается на постоянное определенное значение задерживающим потенциалом промежуточных линз, а развертка осуществляется изменением напряжения между полусферическими электродами. При этом более ярко выражаются оже-линии с энергией менее ~ 150 эВ за счет снижения фона, отсекаемого задерживающим напряжением, и слабые оже-пики легче идентифицировать. В этом режиме сохраняется относительное разрешение

по энергии $\Delta E/E$, и количественный анализ оказывается затруднительным, т.к. интенсивности линий будут различны для разных значений кинетической энергии. Таким образом, становится невозможным использовать табличные факторы относительной чувствительности (ФОЧ) для определения содержания элементов в образце, поэтому режим постоянного задерживающего потенциала в основном применяется для качественного анализа.

В режиме постоянного потенциала полусферических электродов потенциал между внутренней и внешней полусферами остается неизменным, а развертка по энергии осуществляется промежуточными линзами путем приложения различных значений задерживающего потенциала. В этом режиме сохраняется абсолютное разрешение анализатора по энергии ΔE , и режим применяется для количественного анализа.

Анализатор типа "цилиндрическое зеркало" схематично изображен на рисунке 11.

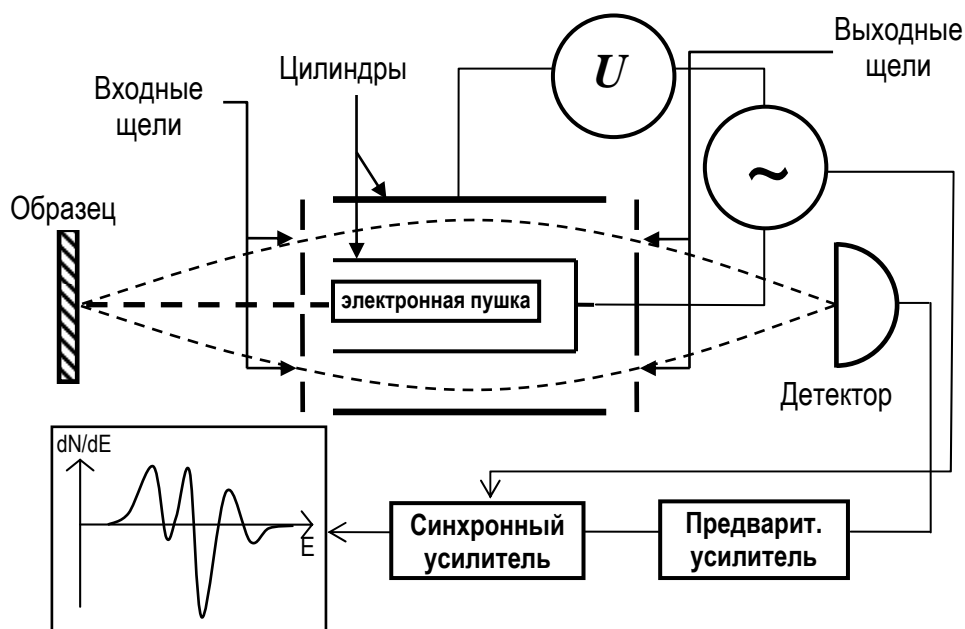


Рис. 11. Схема АЦЗ

Электроны, прошедшие во входные щели, пролетают между цилиндрами (обкладками цилиндрического конденсатора) с разными

траекториями, которые определяются энергиями самих электронов, потенциалом U и геометрией цилиндров. В результате этого не все электроны, прошедшие во входные щели, проходят так же в выходные, а лишь те, характеристики которых связаны с характеристиками анализатора следующим выражением:

$$\frac{E}{eU} = \frac{K}{\ln(r_2/r_1)}, \quad (10)$$

где E – энергия входящих электронов, r_1 , r_2 – радиусы внутреннего и внешнего цилиндров, K – некоторая константа зависящая от угла падения электронов во входную щель, e – заряд электрона.

Если на цилиндры подавать небольшой переменный сигнал, то на выходе сразу получается дифференцированный оже-спектр, по которому зачастую легче идентифицировать положения оже-пиков и провести качественный анализ. Исторически АЦЗ начал применяться раньше ПСА, поэтому атласы эталонных оже-спектров для метода ЭОС приводят спектры в дифференцированном виде dN/dE .

Преимуществом ПСА является лучшая разрешающая способность по энергии. АЦЗ по сравнению с ПСА имеет большую светосилу, поэтому интенсивность сигнала выше при использовании АЦЗ. Для улучшения разрешающей способности "цилиндрического зеркала" производят АЦЗ с двойной фокусировкой. При этом анализатор представляет собой два последовательно расположенных цилиндрических зеркала, позволяющих более точно сепарировать электроны по энергиям. Конечно, при этом теряется часть пропускающей способности анализатора.

1.9. Методы нейтрализации зарядки поверхности

Ранее было отмечено отрицательное влияние статической зарядки поверхности на экспериментальные данные в случаях исследования плохопроводящих образцов в методе ЭОС.

В начальный момент поверхность электронейтральна, но после включения электронной пушки происходит перераспределение заряда и токов. Тогда можно записать следующую формулу для возникших токов в образце:

$$I_p + I_{se} + I_d = 0, \quad (11)$$

где I_p – ток пучка электронов, I_{se} – ток вторичных электронов, I_d – ток поглощенных электронов. Ток через образец (I_d) зависит только от локальной проводимости образца, которая может изменяться как при сканировании электронным зондом от точки к точке, так и при длительном воздействии электронов пучка в определенное место. Ток пучка может изменяться во времени, за счет нестабильностей источника электронов и/или фокусирующей системы, которые всегда присутствуют, но обычно малы. Количество вторичных электронов выходящих из образца может изменяться за счет перемещения пучка на участок с другим коэффициентом выхода вторичных электронов. В плохопроводящих материалах ток I_d не может достаточно быстро компенсировать изменения в токе I_{se} , ток пучка обычно стабилен, поэтому им можно пренебречь, к тому же в таких материалах необходимо наличие нескомпенсированного заряда для создания тока текущего через образец. Поэтому на поверхности возникает нестационарный статический заряд q_s , следствием его наличия является сдвиг линий спектра, а также их размытие и искажение.

Существует несколько способов, уменьшения зарядки образца:

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

2. Компенсацию отрицательного заряда можно проводить, облучая поверхность ионами инертных газов (например, аргона). При этом плотность ионного излучения и его энергия должны быть не очень большими, чтобы не происходило травление поверхности образца;

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

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

1.10. Обработка и интерпретация спектров

Рассмотрим участок экспериментально полученного ЭОС спектра, на котором предполагается идентифицировать какой-либо химический элемент (Рис. 12).

* На этом эффекте основан один из основных механизмов формирования контраста растровой электронной микроскопии во вторичных электронах

I, отн. ед.



Рис. 12. Участок оже-спектра

Спектр, изображенный на рисунке 12, малоинформативен, поэтому для выделения полезной информации об исследуемом материале необходимо провести следующие этапы обработки спектральных данных:

1. Сглаживание спектра: позволяет снизить уровень шума на спектре, но при этом возможна потеря информации об интенсивности. Поэтому параметры сглаживания необходимо контролировать, выбирая минимально необходимое количество точек, по которым ведется усреднение (3 или 5 обычно), для получения удовлетворительного уровня сглаживания;

2. Вычитание (подстройка) фона: позволяет вычитать уровень фона (вид фона определяется математической моделью из физических соображений) под выделяемыми для анализа оже-пиками с целью их дальнейшего отдельного рассмотрения;

3. Синтез кривых: разложение исследуемого оже-пика по функциям Гаусса и Лоренца, причем каждая аппроксимирующая функция является некоторой суммой функций Гаусса и Лоренца и определяет отдельное химическое состояние элемента (Рис. 13, А, В, D – аппроксимирующие функции);

4. Получение разностного спектра (один спектр вычитается из другого): позволяет определить химические сдвиги в спектрах двух

образцов, содержащих один и тот же анализируемый элемент, но в разном химическом состоянии;

5. Дифференцирование спектра: позволяет точнее определить положение максимума оже-пика по энергии, поскольку, некоторые оже-пики трудно различимы на неупругом слабо меняющемся фоне и/или имеют широкую вершину пика.

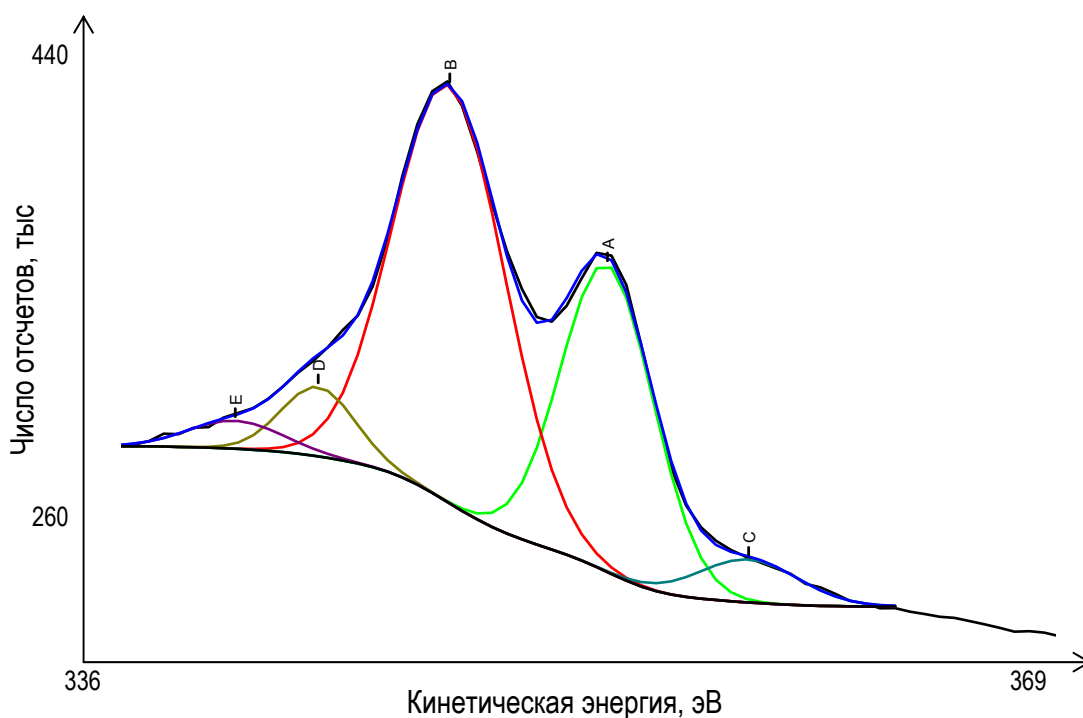


Рис. 13. Оже-линия серебра (переход MNN)

После определения на спектре оже-пигов необходимо провести их идентификацию или *качественный анализ* элементов образца: выявление по положению пиков (серий пиков) на оси энергий химических элементов, содержащихся на поверхности.

Определение элементного состава проводят сравнением значений энергий оже-пигов на получаемом спектре со значениями энергий, приведенными в эталонных атласах [6]. Однако, возможны ситуации, когда два или большее количество пиков от разных элементов расположены рядом друг с другом и невозможно разрешить отдельные пики. В этом случае необходимо проводить системный анализ, то есть рассматривать всю совокупность оже-пигов на спектре. Так как от одного

элемента всегда присутствует серия пиков, разделенных строго определенными интервалами энергий и с определенными соотношениями в интенсивностях, то возможна идентификация элемента по наличию данной серии пиков в спектре. Установив таким образом наличие определенных элементов в образце, можно провести вычитание из спектра серий пиков этих элементов, и, если были обнаружены все элементы, то от спектра останется только уровень фона.

Количественный анализ состава заключается в определении процентного содержания идентифицированных элементов в образце по интенсивностям оже-пиков с указанием доверительного интервала или погрешности. Количественный анализ подразумевает установление четкой связи между током оже-электронов, эмитированных с поверхности, и содержанием этого элемента в пробе. В общем случае связь тока оже-электронов, возникающих в результате оже-перехода ABC в элементе α , с концентрацией этого элемента можно записать в виде:

$$I_{\alpha}(ABC) = \int_{\Omega} \int_{E_A}^{E_p} \int_0^{\infty} I_p(E, Z) \sigma_{\alpha}(E, E_A) N_{\alpha}(Z) \gamma_{\alpha}(ABC) \exp(-\frac{Z}{\lambda}) d\Omega dE dZ, \quad (5)$$

где Ω – возбуждаемый объем, E – энергия оже-электронов (распределение энергий оже-электронов Гауссово и Лоренцево), E_p и $I_p(E, Z)$ – энергия и плотность тока возбуждающего потока первичных электронов, E_A – энергия уровня A, $\sigma_{\alpha}(E, E_A)$ – сечение ионизации уровня A, $N_{\alpha}(Z)$ – атомная концентрация элемента α на глубине Z от поверхности, λ – глубина выхода оже-электронов, $\exp(-Z/\lambda)$ – вероятность выхода оже-электрона с глубины Z , $\gamma_{\alpha}(ABC)$ – вероятность оже-перехода ABC. При этом предполагается двумерная однородность элементного состава в слоях, параллельных поверхности. Проведение количественного анализа по формуле (5) представляет трудоемкую и сложную задачу в виду многих индивидуальных особенностей присущих разным экспериментам в методе ЭОС: рельеф поверхности образцов, особенности оборудования и др.

Поэтому для проведения количественного анализа используют более простые методы расчета, которые приведены ниже.

Метод внешних эталонов. В этом методе анализа оже-спектры, полученные от исследуемого образца, сравниваются со спектрами эталонов, содержащих интересующий элемент с известной концентрацией. Тогда концентрация элемента α в исследуемом образце определяется по формуле:

$$\frac{N^p_\alpha}{N^s_\alpha} = \frac{I^p_\alpha \lambda^s (1 + R^s_b)}{I^s_\alpha \lambda^p (1 + R^p_b)}, \quad (6)$$

где N^p_α и N^s_α – концентрации элемента α в исследуемом и эталонном образцах, I^p_α и I^s_α – плотности потока оже-электронов от исследуемого и эталонного образцов, λ^p и λ^s – глубина выхода оже-электронов в исследуемом и эталонном образцах, R^p_b и R^s_b – коэффициенты обратного рассеяния для исследуемого и эталонного образцов.

Метод факторов относительной элементной чувствительности (ФОЧ) менее точный метод, чем вышеизложенный, но наиболее простой, так как позволяет определять концентрацию элемента x в исследуемом образце (N_x) по интенсивности (интегральной или дифференциальной) оже-пиков этого элемента в сравнении с другими оже-пиками от прочих ($K - 1$) элементов, также содержащихся в образце:

$$N_x = I_x / S_x \sum_{\alpha=1}^K \frac{I_\alpha}{S_\alpha}, \quad (7)$$

где S_α и S_x – факторы относительной чувствительности к элементу α и x соответственно, I_α и I_x – интенсивности оже-пиков элементов α и x .

Метод градуировочной характеристики (ГХ). Этот метод позволяет определять концентрацию элемента x в исследуемом образце путем сравнения уровня сигнала, получаемого от анализируемого образца с сигналом полученном от серии эталонных образцов с различной

концентрацией элемента x . Сначала концентрация элемента в эталонных образцах определяется независимым методом, после чего образцы исследуются методом ЭОС или СОМ, и строится градуировочная характеристика Рис. 14, по которой потом возможно определять неизвестную концентрацию x .

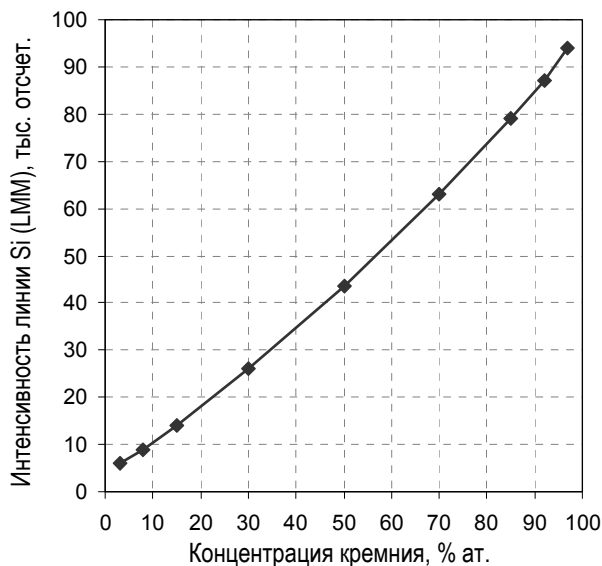


Рис. 14. Пример градуировочной характеристики для определения содержания кремния и германия в твердых растворах $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$

Конечно, чем больше точек будет на ГХ, тем точнее можно определить концентрацию в исследуемом образце. На практике, наличие 5 - 7 эталонных образцов с концентрацией элементов, варьирующейся в пределах $x = 3 \div 97$ % ат., будет давать относительную погрешность, не превышающую 3 – 4 %. Основными проблемами метода ГХ являются: невозможность изготовить эталонные структуры для всех существующих материалов, поэтому задача прецизионного определения содержания компонентов всегда индивидуальна для каждой системы; эталонные образцы должны храниться в условиях, в которых не происходит изменение концентрации компонентов, либо перед градуировкой должны быть выполнены действия по приведению эталонов в первоначальное состояние (например, ионное распыление в вакууме части образца для

удаления поврежденного в процессе хранения слоя). Повторяемость и воспроизводимость результата построения градуировочной характеристики всегда зависит от стабильности работы спектрометрической системы, т.к. изменение интенсивности первичного пучка электронов, режима работы анализатора, чувствительности детектора будет приводить к изменению интенсивности аналитического сигнала.

В последнем случае для нивелирования изменений параметров системы полезно строить "приведенную" ГХ, на которой по оси ординат отложено не абсолютное значение интенсивности оже-линии, а значение, отнесенное к сумме интенсивностей оже-линий от всех элементов. Например, для бинарной системы твердого раствора $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ зависимость для ГХ, изображенной на Рис. 14, можно заменить на зависимость

$\frac{I_{\text{Si}_{\text{LMM}}}}{I_{\text{Si}_{\text{LMM}}} + I_{\text{Ge}_{\text{LMM}}}}$ от известной концентрации x , где $I_{\text{Si}_{\text{LMM}}}$ - интенсивность LMM-линии кремния, $I_{\text{Ge}_{\text{LMM}}}$ - интенсивность LMM-линии германия. В этом случае при изменении параметров спектрометра одновременно будут изменяться интенсивности обеих оже-линий.

Глава 2. Метод растровой электронной микроскопии

В растровой электронной микроскопии источником воздействия на образец для возбуждения в нем определенных физических явлений, является тонкофокусированный высокоэнергетичный пучок электронов, который формируется электронно-оптической колонной. Электронно-оптическая колонна состоит из источника электронов (катода), системы фокусировки электронов в пучок (луч, зонд) и системы сканирования. Так как системы сканирования широко известны на примерах электронно-лучевых трубок, то более подробно остановимся на источниках электронов и системе фокусировки.

2.1. Источники электронов

Существуют три основных вида электронных пушек (ЭП): ЭП на основе термоэмиссионного катода, автоэмиссионная ЭП и электронные пушки с катодами с термополевой эмиссией. Различие между ними заключается в физике процессов лежащих в основе явления экстракции электронов. ЭП на основе термокатада экстрагируют электроны из катода благодаря его нагреву, автоэмиссионные ЭП – за счет приложения сильного внешнего поля, снижающего поверхностный потенциальный барьер на автоэмиссионном острие, а термополевые ЭП благодаря как подогреву катода, так и приложению внешнего экстрагирующего потенциала.

Автоэмиссионные ЭП позволяют создавать плотность электронного тока до $\sim 100 \text{ А/см}^2$ (при размере зонда не более 30 нм) и легко фокусировать электронный зонд до размеров $\sim 10 \text{ нм}$, но при этом они не стабильны и требуют СВВ $\sim 10^{-10} \text{ мм рт. ст.}$ Яркость таких источников может достигать $\sim 10^9 \text{ А/(см}^2 \cdot \text{ср)}$, разброс энергий электронов $\sim 0,4 \text{ эВ}$.

На основе термокатодов наиболее широко применяются два типа электронных источников: с вольфрамовым катодом и катодом из LaB_6 . Катод их гексаборида лантана обладает на порядок большими яркостью и

электронным током и меньшей температурой нагрева ~ 1850 К (разброс энергий электронов $\sim 1,5$ эВ), чем у вольфрамового ($\sim 1,75$ А/см² при 2700 К и яркость $\sim 6 \cdot 10^4$ А/(см²·ср), разброс энергий электронов $\sim 2,5$ эВ.), при том же сроке службы. Но при этом ЭП на основе вольфрамового катода имеет более простое техническое исполнение и менее требовательна к уровню вакуума.

Электронные пушки с термополевым катодом обладают лучшими характеристиками по сравнению с уже рассмотренными типами. ТП-катод выполнен из вольфрамовой проволоки с дополнительным острием малого радиуса (< 1 мкм), покрытым обычно оксидом циркония для стабилизации полевой эмиссии с кончика катодной иглы, путем создания дополнительного барьера Шоттки. Такие катоды нагреваются до 1800 К, имея при этом яркость на уровне $10^7 - 10^8$ А/(см²·ср) при средней продолжительности работы порядка 5 000 часов, разброс энергий электронов при этом составляет $\sim 0,6$ эВ.

2.2. Система фокусировки электронного пучка

Пучки создаваемые ЭП имеют изначальный диаметр от 200 нм до 100 мкм. Поэтому возникает необходимость дополнительной фокусировки электронного пучка с целью достижения его диаметра в 20 нм и меньше, для этого используется система фокусировки электронного пучка (Рис. 15).

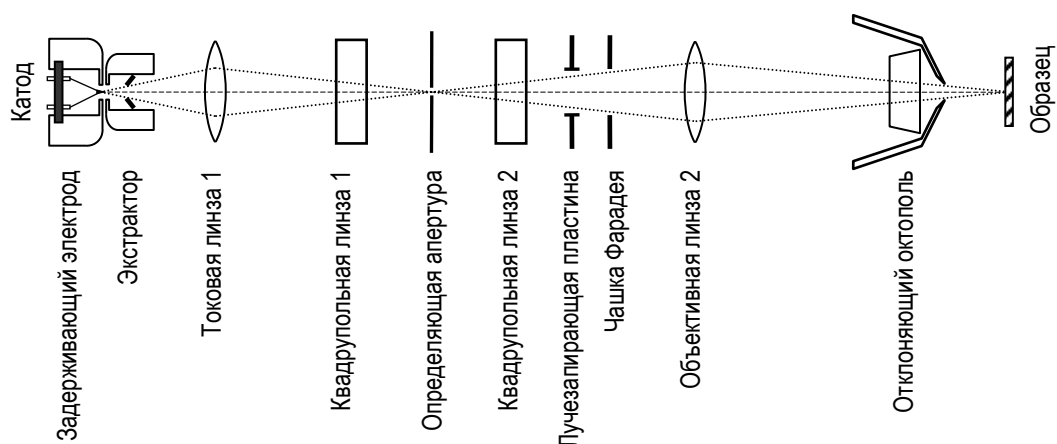


Рис. 15. Система фокусировки электронного пучка

Для формирования пятна минимального размера обычно применяется система из одной конденсорной и одной объективной линзы (Рис. 15), хотя возможны и другие варианты, например, с двухлинзовым конденсором, при этом, однако, не стоит забывать, что чем больше линз в системе, тем больше количество aberrаций, воздействующих на пучок. Ускоренные электроны, выходящие из кроссовера ЭП, фокусируются конденсорной линзой в промежуточный кроссовер с большим углом расхождения и размером меньшим в D раз по сравнению с предыдущим, где D – уменьшение конденсорной линзы. Далее для улучшения сходимости пучок ограничивают определяющей апертурой, - при этом теряется большая часть его тока, но достигается необходимое значение размера сечения. Так как диафрагма определяющей апертуры имеет постоянный диаметр, то способом изменения тока зонда является регулировка D конденсорной линзы. Проходя через объективную линзу, пучок фокусируется в конечное пятно минимального диаметра на образце. Обычно расходимость конечного зонда составляет $\sim 10^{-3}$ рад, поэтому возможно получение большой глубины фокуса, составляющей десятки микрон, что является одним из преимуществ растровых электронных микроскопов при исследовании поверхностей с развитым рельефом. В электронно-оптической колонне присутствуют дополнительные корректирующие квадрульные линзы и стигматоры, позволяющие снизить уровень aberrаций, влияющих на конечный диаметр зонда. Конечным элементом любой растровой электронной колонны является система сканирования, выполненная обычно в виде октопольного электрода.

Современные системы фокусировки позволяют получать электронные пучки диаметром менее 10 нм и с малым углом расхождения, при токе 10^{-7} - 10^{-9} А и энергии электронов 10 – 30 кэВ (Рис. 16).

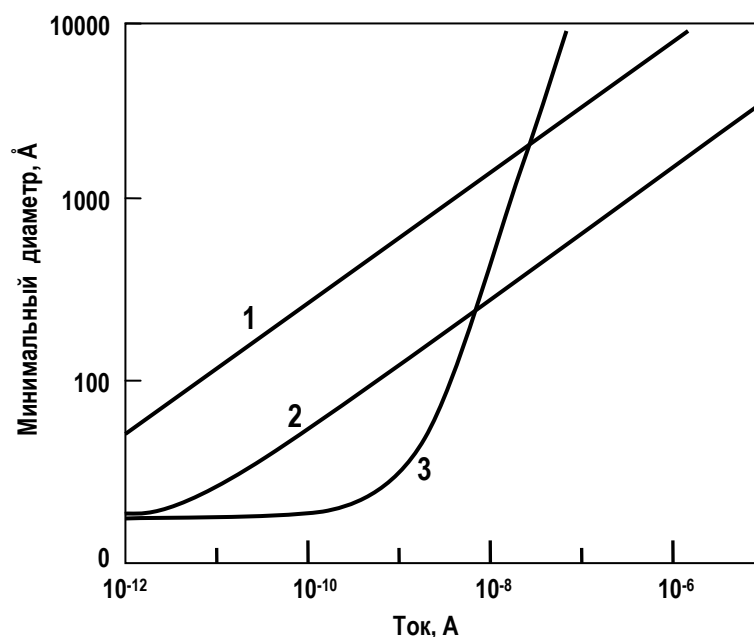


Рис. 16. Зависимость размера электронного зонда от его тока для ЭП с вольфрамовым термокатодом (1), термокатодом из LaB_6 (2) и катодом с автоэмиссией (3)

Помимо дифракционного предела, определяющего минимально возможный диаметр электронного зонда, на его увеличение оказывают недостатки линз, проявляющиеся в аберрациях. Выделяют три основных вида аберраций, приводящих к расфокусировке пучка электронов: сферическая аберрация, монохроматическая аберрация и астигматизм линз. Схемы возникновения этих видов аберраций приведены на Рис. 17.

Дифракция электронного пучка (Рис. 17, а) является следствием волновых свойств электронов. Наличие дифракции приводит к существованию конечного размера зонда определяемого выражением:

$$d_d = 0,61 \cdot \lambda / \alpha, \quad (12)$$

где d_d – диаметр электронного луча обусловленный дифракцией, λ – длина волны электронов в ангстремах, которая пропорциональна энергии электронов $\sim E^{-1/2}$, α – угол расхождения электронного пучка в радианах. Для уменьшения диаметра зонда необходимо либо увеличивать ускоряющее напряжение, либо уменьшать угол расхождения пучка, и последнее трудно выполнимо ввиду геометрических особенностей пушки.

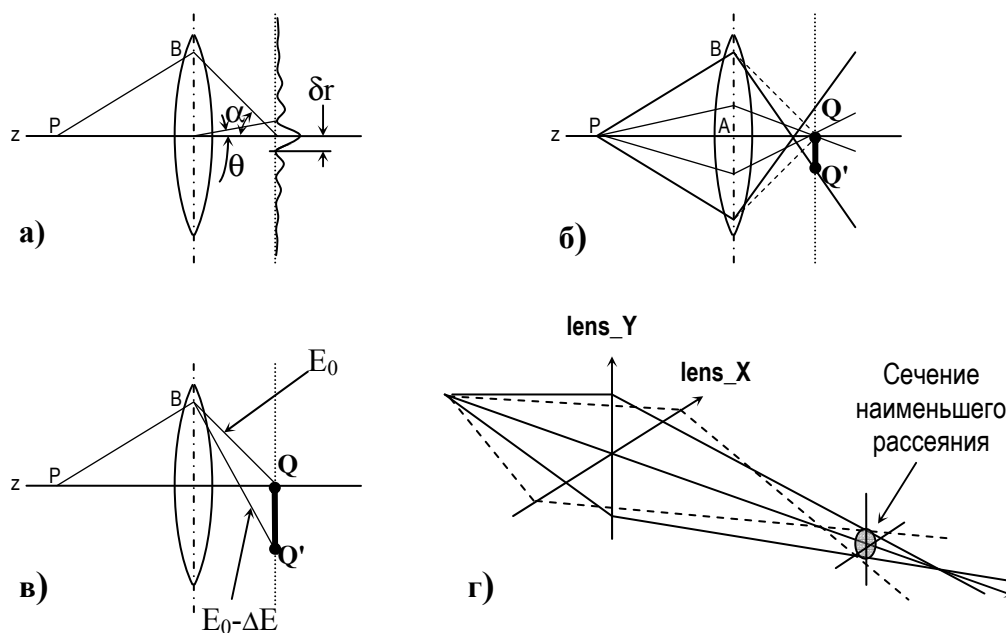


Рис. 17. Дифракция в электронном пучке (а), схемы сферической (б), монохроматической (в) aberrации и астигматизма (г)

Сферическая aberrация (Рис. 17, б) связана с тем, что у электронных линз неоднородность электрического или магнитного выше поля у края линзы. Поэтому фокусирующее действие на электроны, летящие вблизи края линзы, оказывается сильнее, чем на пролетающие рядом с осью линзы. В результате чего электроны фокусируются не в одной точке, а на некотором участке фокальной плоскости (QQ').

Причиной возникновения монохроматической aberrации (Рис. 17, в) является немоноэнергетичность пучка электронов, проходящих через линзу. Так как электроны разных энергий фокусируются линзой в разных точках фокальной плоскости (QQ'), то диаметр зонда будет увеличиваться.

Астигматизм (Рис. 17, г) возникает в электронных линзах вследствие их неидеальной геометрии. Это приводит к тому, что электроны, летящие в разных плоскостях, проходящих через оптическую ось, фокусируются в разных фокальных плоскостях за линзой, при этом не достигается минимально возможный диаметр и в разных фокальных плоскостях электронный зонд будет имеет овальное сечение с направлением осей эллипса, определяемым удалением от линзы. Для уменьшения

астигматизма применяют стигматоры, позволяющие компенсировать несимметричность линзы.

На практике не всегда необходим электронный зонд с минимально возможным диаметром. Выражение (13) выводится из геометрического построения процесса фокусирования электронного пучка в электронно-оптической колонне:

$$d^2=4i/\beta\pi^2\alpha^2, \quad (13)$$

где d – диаметр электронного зонда, i – ток зонда, β – яркость ЭП, α – расходимость пучка. Из этого выражения следует, что для идеальной системы фокусировки диаметр зонда может быть получен сколь угодно малым только за счет уменьшения тока зонда, так как параметры β и α невозможно изменять. При этом, однако, встает проблема потери интенсивности аналитического сигнала от возбуждаемых электронным зондом в образце процессов, так как при слишком низких значениях тока получаемый сигнал не будет превышать шумовой компоненты всегда присутствующей в нем. Поэтому на практике всегда приходится искать компромисс между током и диаметром электронного пучка.

2.3. Настройка электронной колонны

После процесса развакуумирования / вакуумирования системы, сопровождаемого отжигом, либо после длительного использования рабочие характеристики сканирующей электронной колонны изменяются. При этом может увеличиваться диаметр зонда и уменьшается его ток. В первую очередь, это связано с изменением положения катода относительно оси пушки, что ведет к увеличению астигматизма и аберраций. В связи с этим возникает необходимость проведения полного цикла юстировки сканирующего источника электронов.

После включения колоны устанавливается необходимый уровень рабочих напряжений на линзах, катоде, задерживающем электроде, экстракторе и уровень рабочего тока накала катода и тока экстрактора.

Вторым шагом является позиционирование катода на наиболее близкое к оптической оси положение. Для этого с помощью микрометрических винтов изменяют положение катода таким образом, чтобы ток зонда оказался максимальным. В процессе этих действий контролируют напряжение на первой линзе, так как можно уйти из рабочей области напряжений первой линзы и получить низкое значение тока электронного пучка даже при идеальном геометрическом расположении катода. Как говорилось ранее, при фиксированном размере определяющей апертуры ток зонда регулируется напряжением первой линзы. Ток измеряется при помощи пикоамперметра, соединенного с чашкой Фарадея, в которую в режиме измерения тока направляется весь электронный пучок при помощи отклоняющих (запирающих) пластин.

После предварительной юстировки положения катода и определения оптимального напряжения первой линзы (когда ток зонда составляет $\approx 2/3$ от своего максимального значения*, определенного при юстировке) осуществляют прецизионное позиционирование катода при нулевых показаниях напряжений на квадруполях и стигматоре. Для этого получают изображение поверхности с известной топографией, на которой присутствуют объекты круглой формы и размерами от 100 нм до нескольких микрометров, увеличивая напряжение на второй фокусирующей линзе до получения отчетливого изображения. На первую линзу подают небольшое синусоидальное напряжение, которое накладывается на постоянный уровень, выставленный ранее. Положение катода оптимально, когда получаемое РЭМ-изображение будет только фокусироваться/дефокусироваться без изменения положения объектов на нем. Если объекты на изображении смещаются, необходимо изменять положение катода, используя микрометрические винты, при этом ток зонда не должен уменьшаться. Об изменении тока пучка можно судить по

* Фокальная плоскость первой линзы, должна находиться за определяющей апертурой, что, согласно инструкции, соответствует правильному положению кроссовера.

изменению яркости изображения. Соответствующая проверка и корректировка осуществляется на нескольких контрольных увеличениях в порядке их возрастания, например, $\times 100$, $\times 1500$ и $\times 10000$. Как показывает практика, если аккуратно было выставлено начальное положение катода, с регистрацией максимального тока пучка, то при включении синусоидального напряжения изображение будет стационарно даже на увеличении $\times 10\ 000$ и менять положение катода не потребуется. После проведения настройки синусоидальная составляющая напряжения на первой линзе отключается.

Затем такое же синусоидальное напряжение добавляется к основному на второй линзе, которая определяет диаметр электронного зонда на поверхности образца. Юстировка пучка электронов на оптической оси второй линзы осуществляется с помощью двух квадруполей, разделенных определяющей апертурой (см. Рис. 15). Если РЭМ-изображение не только фокусируется/дефокусируется, но и сдвигается, то необходимо центрировать пучок электронов с помощью напряжений смещения по осям X и Y квадруполей. Данная настройка колонны также осуществляется при нескольких значениях увеличений. Если значения напряжений на квадруполях близки к нулевым, то положение катода считается наилучшим. Если отклонения на квадруполях велики, то даже в случае устранения "качания" изображения, нельзя достичь минимального размера зонда, и кроме того вероятность дрейфа параметров источника с течением времени увеличивается. После проведения настройки синусоидальная составляющая напряжения на второй линзе отключается.

Последним этапом юстировки является настройка баланса стигматора, регулирующего стигматизм второй линзы. На различные части стигматора подается переменная составляющая напряжения. Аналогичным образом необходимо добиться минимизации смещений объектов на изображении при увеличении $\times 10000$. Смещения будут тем меньше, чем точнее была проведена настройка на предыдущих этапах. После того, как

смещение пучка по двум перпендикулярным направлениям устранено, юстировка считается успешно завершённой, и синусоидальное напряжение снимается со стигматора.

Описанный алгоритм юстировки на примере пушки FEI SEM 20 может немного отличаться для других моделей электронных колонн в зависимости от их конструкции. Однако описанные здесь этапы настройки источника электронов являются наиболее общими для двулинзовой сканирующей электронной пушки.

2.4. Детекторы вторичных электронов

В РЭМ источником информации о свойствах исследуемого образца служат вторичные электроны, попавшие в детектор. Рассмотрим несколько основных типов детекторов, применяемых в РЭМ.

Твердотельный детектор (Рис. 18, а) регистрирует сигнал от образца в отраженных электронах. Так как только эти электроны обладают достаточной энергией для генерации неравновесных носителей заряда – электронно-дырочных пар, в большом количестве. На р-п-переходе полупроводника они могут разделяться и преобразовать сигнал пропорциональный числу отраженных электронов в ток.

Детектор Эверхарта-Торнли (Рис. 18, б) может принимать сигнал от образца во вторичных низкоэнергетичных электронах, для эффективности сбора которых на цилиндр Фарадея подают положительный потенциал до 250 В, или в отраженных электронах, подавая на цилиндр Фарадея потенциал задержки -50 В для отсечки вторичных низкоэнергетичных электронов. Сцинтиллятор испускает фотоны при попадании в него электронов, и после прохождения через оптоволокно света, сигнал преобразуется фотоумножителем в электрические импульсы.

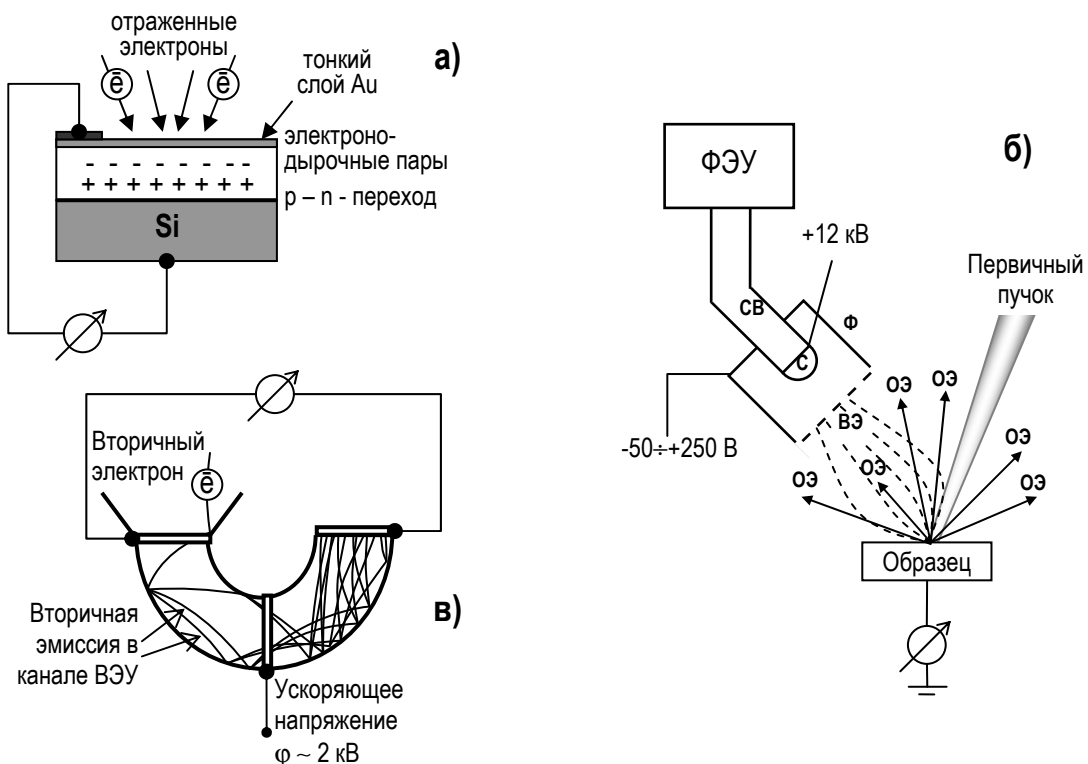


Рис. 18. Твердотельный детектор (ТД) (а); детектор Эверхарта-Торнли (ДЭ-Т) (б): Φ – цилиндр Фарадея, С – сцинтиллятор, СВ – световод, ФЭУ – фотоэлектронный умножитель; каналный вторично-электронный умножитель (ВЭУ) (в)

Во вторично-электронном умножителе (ВЭУ) (Рис. 18, в) формирование аналитического сигнала происходит благодаря образованию электронной лавины под действием первичного электрона, попадающего на внутреннее покрытие ВЭУ, материал которого обладает высоким коэффициентом вторичной электронной эмиссии. При этом на каждый пришедший в ВЭУ электрон происходит резкое уменьшение сопротивления канала детектора, что приводит к формированию импульса тока, и такой режим работы детектора называют электроносчетным.

В вышеописанных детекторах предварительное усиление сигнала происходит непосредственно в них, что позволяет увеличить отношение сигнал/шум в выходном сигнале, идущим на следующие каскады усиления.

2.5. Процессы, протекающие в материале при воздействии электронного пучка

Рассмотрим воздействие электронного зонда на материал, при котором первичные электроны вступают во взаимодействие с материалом образца, и возбуждается большое число процессов, связанных с перераспределением энергий этих электронов. Совокупность основных процессов и области их протекания представлены на рисунке 19 [7].

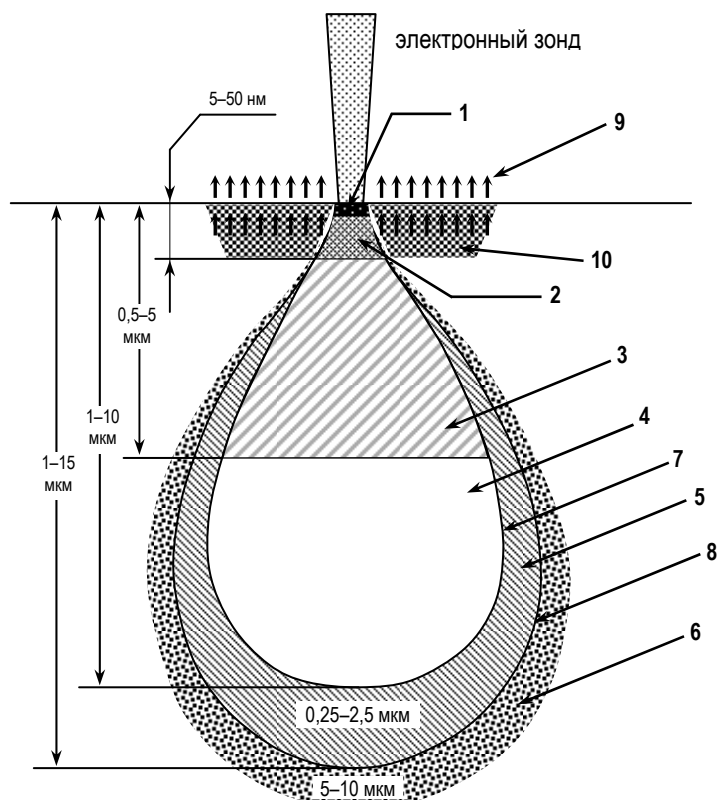


Рис. 19. Процессы, происходящие в веществе при взаимодействии электронного зонда и материала образца: область выхода оже-электронов (1), область выхода вторичных низкоэнергетичных электронов образованных электронами зонда (2), область выхода отраженных электронов (3), область генерации характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) (4), область генерации тормозного рентгеновского излучения (ТРИ) (5), вторичная флуоресценция за счет ХРИ и ТРИ (6), граница генерации ХРИ (7), граница проникновения электронов пучка (8), поверхностная область выхода отраженных электронов (9), область выхода вторичных низкоэнергетичных электронов образованных отраженными электронами (10)

Как видно, в образце происходит достаточно много интересных процессов при воздействии высокоэнергетичного пучка электронов, но

остановимся только на тех, которые представляют интерес с точки зрения методов РЭМ и СОМ, - на процессах, связанных с образованием оже-электронов, низкоэнергетичных вторичных электронов и отраженных электронов. На рисунке представлены довольно значительные интервалы изменения характерных размеров областей, что связано с различием в объемах взаимодействия электронного пучка, имеющего разные параметры, с различными по свойствам материалами.

Отраженные электроны (ОЭ) образуются как в актах однократного, так и в актах многократного упругого соударения первичных электронов пучка с атомами мишени, причем доли ОЭ, приходящиеся на оба эти механизма оказываются примерно равными друг другу. Ввиду большой длины свободного пробега отраженных электронов, являющихся высокоэнергетичными электронами, наблюдаются довольно значительные глубины их проникновения в материал образца. Как показывают экспериментальные данные и расчеты для веществ разного состава, большинство отраженных электронов при нормальном падении пучка эмитируется с поверхностной области, диаметр которой равен $R/2$, где R – максимальная глубина проникновения отраженных электронов в вещество. Значение R сложным образом зависит от материала мишени, энергии и угла падения пучка электронов на образец и др. Все же отраженные электроны эмитируются с области, размер которой не превышает R . Также показано, что коэффициент эмиссии для данных электронов пропорционален атомной массе элементов мишени и обратнопропорционален углу между падающим пучком и поверхностью образца. Количество эмитированных отраженных электронов пропорционально произведению тока пучка первичных электронов на коэффициент эмиссии отраженных электронов. Для отраженных электронов характерны траекторные эффекты, проявляющиеся в зависимости направления выхода наибольшего числа электронов от

взаимной геометрии расположения падающего пучка и поверхности образца.

Низкоэнергетичные вторичные электроны (НВЭ) образуются в результате возбуждения первичным пучком электронов слабосвязанных электронов атомов и электронов валентных зон. Максимальная глубина выхода этих электронов не превышает 5λ , где λ – средняя длина свободного пробега вторичных электронов (для металлов $\lambda \approx 1$ нм, для диэлектриков $\lambda \approx 10$ нм). Коэффициент вторичной электронной эмиссии не имеет значимой зависимости от атомного номера элемента, то есть примерно одинаков для любых веществ, и зависит только от угла между падающим пучком и поверхностью образца – увеличивается при уменьшении угла. Количество эмитированных НВЭ пропорционально произведению тока пучка первичных электронов на коэффициент эмиссии низкоэнергетичных вторичных электронов. Так же в сигнале вторичных электронов не наблюдается траекторных эффектов, что обусловлено механизмом возникновения таких электронов. Для точечного пучка первичных электронов более половины вторичных электронов эмитируется в пределах расстояния $\lambda/2$, которое для большинства материалов составляет 0,5-5 нм. Однако, на практике всегда имеют дело с зондом конечных размеров (d_3), поэтому если $d_3 > \lambda$, то можно считать, что все низкоэнергетичные вторичные электроны образованные электронами первичного пучка эмитируются из поверхностной области диаметром d_3 . Кроме первичных электронов, вторичные электроны так же образуют выходящие отраженные электроны, причем вторичных электронов образованных отраженными электронами в 3-4 раза больше, чем вторичных электронов образованных электронами первичного пучка. Но при этом область выхода низкоэнергетичных вторичных электронов, возникших под действием отраженных электронов, равна области выхода самих отраженных электронов R (Рис. 19). Таким образом, эти электроны несут усредненную информацию и добавляют в суммарный сигнал

низкоэнергетичных вторичных электронов при больших увеличениях только постоянную составляющую и свой собственный шум.

Оба типа электронов: отраженные и низкоэнергетичные вторичные – используются в растровой электронной микроскопии для формирования аналитического сигнала.

Оже-электроны. Подробное рассмотрение особенностей связанных с образованием характеристичных оже-электронов уже было дано в разделе, посвященном электронной оже-спектроскопии, здесь только остается уточнить связь пространственной области выхода с размерами зонда. Как показывают практические исследования, пространственное разрешение в режиме локальной ЭОС определяется теми же самыми факторами, которые влияют на разрешение в низкоэнергетичных вторичных электронах. Для оже-электронов со значениями энергий меньше 1 кэВ пространственное разрешение определяется диаметром электронного пучка d_3 .

2.6. Формирование изображения в методе РЭМ

Для понимания принципов формирования изображений в растровом электронном микроскопе рассмотрим более подробно схему, состоящую из системы отклонения электронного пучка, монитора, детектора, принимающего сигнал от образца, общего генератора развертки для устройства отображения принимаемого сигнала (монитора) и системы сканирования. Система сканирования позволяет позиционировать электронный луч в упорядоченные ряды точек на образце (Рис. 20), благодаря этому возможно провести однозначное сопоставление между точками на образце, в которых позиционируется электронный зонд, и пикселями (группами пикселей) на экране монитора при наличии единого генератора развертки. Рассмотрим формирование элемента изображения (Рис. 20). Электронный луч, находясь в определенной точке поверхности образца, вызывает эмиссию из этой точки вторичных электронов, которые регистрируются детектором. Количество зарегистрированных электронов

определяет интенсивность сигнала, идущего на монитор через усилители. Чем больше зарегистрированных электронов, тем интенсивнее сигнал. На экране монитора в пикселях, сопоставленных точке на поверхности образца, в которую попадает электронный зонд в текущий момент, происходит засвечивание, интенсивность которого определяется силой сигнала от детектора.

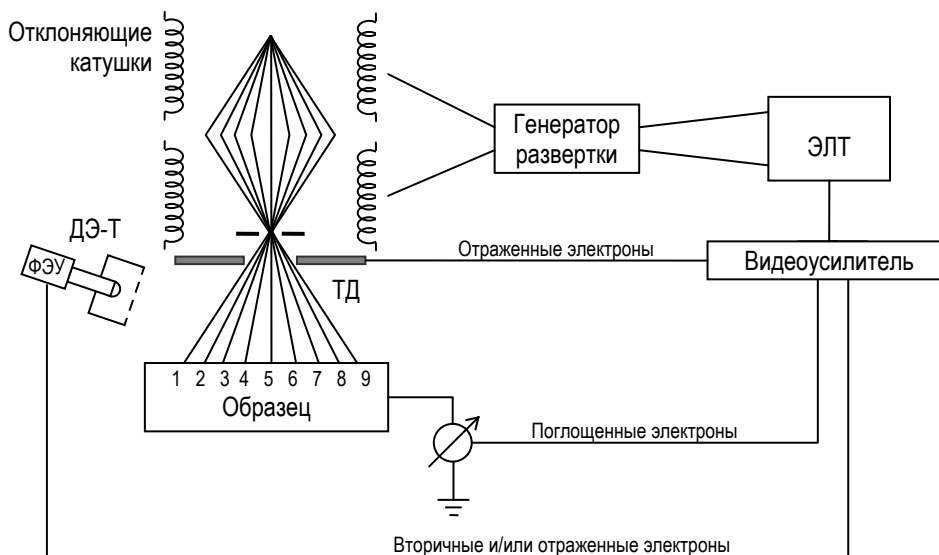


Рис. 20. Схема, описывающая получение изображения в методе РЭМ

Если проводить поточечное сканирование электронным зондом поверхности образца в квадрате 200 на 200 точек одинаковых размеров, то и на экране монитора может быть получено изображение, по вышеприведенной схеме, имеющее форму квадрата и содержащее 40000 элементов изображения. При этом время нахождения зонда в каждой из точек τ в последовательности будет равно t_k/N^2 , где t_k – время кадра, а N – количество точек, проходимых зондом в одной линии, если кадр квадратной формы. Чем больше время t_k , тем, соответственно, больше τ и выше отношение сигнал/шум в сигнале, принимаемом от образца. Если сканирование происходит достаточно быстро, то время экспозиции τ каждой точки на поверхности может составлять менее 10^{-6} сек, но даже при такой высокой скорости сканирования время затухания процессов, возникших под действием пучка электронов, оказывается меньше τ ,

поэтому не происходит смешивания информации от соседних точек. Важно отметить, что на качество получаемого изображения влияет расстояние между соседними точками на линии сканирования. Если это расстояние оказывается меньше диаметра электронного зонда, то происходит смешивание информации от соседних точек и улучшение в деталях изображения при увеличении не наблюдается. Максимальная детализация изображения, т.е. наилучшее разрешение, возможно лишь в том случае, когда расстояние между соседними точками в растре равно диаметру зонда. В случае регистрации сигнала в отраженных электронах характерным размером, определяющим разрешение, становится не диаметр электронного зонда, а размер поверхностной области выхода большинства отраженных электронов.

2.7. Механизмы формирования контраста на изображении

Принципом формирования любого контраста является отличие в интенсивности сигнала, снимаемого в 2-х разных точках:

$$C=(S_1-S_2)/S_{cp}=\Delta S/S_{cp}, S_{cp}=(S_1+S_2)/2, \quad (14)$$

где C – контраст, S – величина сигнала, S_1 и S_2 – сигналы в точках 1 и 2, S_{cp} – средний уровень сигнала. В методе РЭМ контраст может формироваться изменением сигнала от точки к точке на поверхности образца в низкоэнергетичных вторичных электронах (НВЭ), в отраженных электронах или сигналом поглощенного электронного тока. Поглощенный электронный ток является током, возникающим в образце для компенсации выходящих вторичных электронов и входящих первичных электронов пучка. В отличие от двух других режимов получения информации от образца, контраст, формируемый в отраженных электронах, является траекторным, то есть интенсивность регистрируемого сигнала будет зависеть от траекторий отраженных электронов. Отраженные электроны имеют высокую энергию и поэтому не собираются затягивающим потенциалом детекторов как НВЭ. Поэтому уровень

сигнала в отраженных электронах определяется не только свойствами образца, но и взаимным расположением электронной колонны, детектора и поверхности исследуемой структуры. Рассмотрим основные механизмы формирования контраста изображения.

Основным видом контраста, наблюдаемым в РЭМ, является *топографический контраст*. Топографический контраст, обусловленный особенностями рельефа (разнообразием наклонных поверхностей) исследуемой поверхности (Рис. 21), может быть получен во всех трех режимах сбора электронов, т.к. для любых вторичных электронов существует зависимость коэффициента эмиссии от угла между пучком и поверхностью образца.

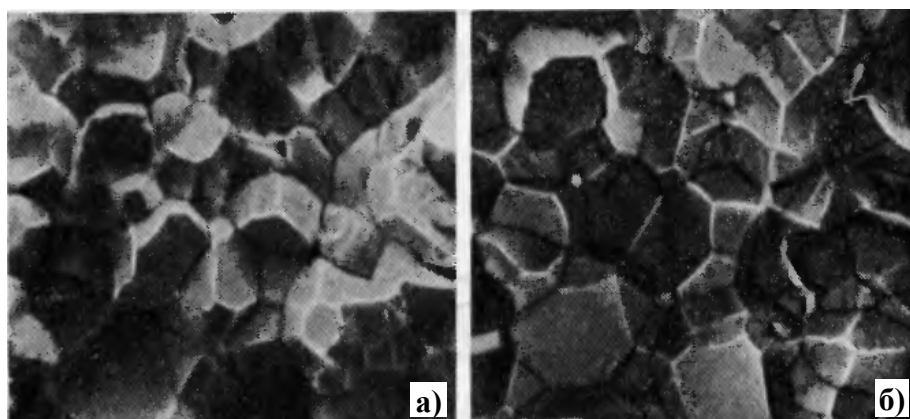


Рис. 21. Пример топографического контраста в НВЭ электронах (а), токе поглощенных электронов (б)

Сигнал, регистрируемый от образца во вторичных электронах, растет с уменьшением угла между зондом и поверхностью образца, на которую падает пучок (Рис. 22).

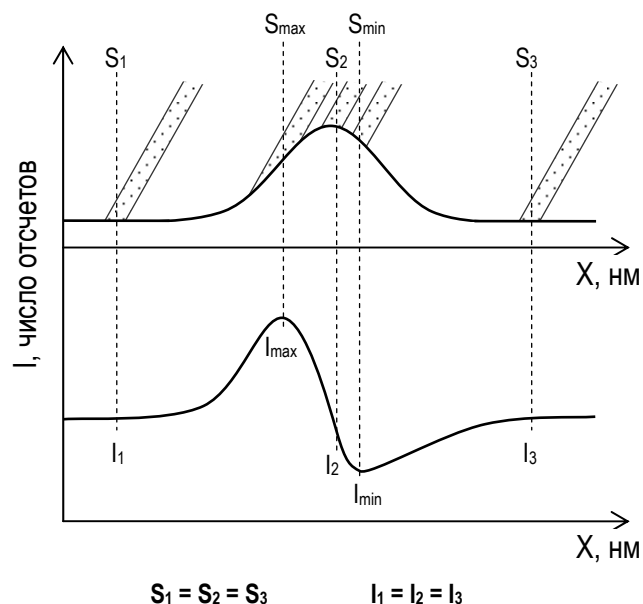


Рис. 22. Зависимость уровня сигнала от положения пучка на линии сканирования при наличии рельефной особенности. S – площадь поверхности, облучаемой электронным пучком, I – соответствующая интенсивность

Элементный контраст, контраст, зависящий от атомного номера элемента, может быть получен в сигнале отраженных или поглощенных электронов (Рис. 23), так как с увеличением атомного номера элемента коэффициент эмиссии отраженных электронов возрастает.

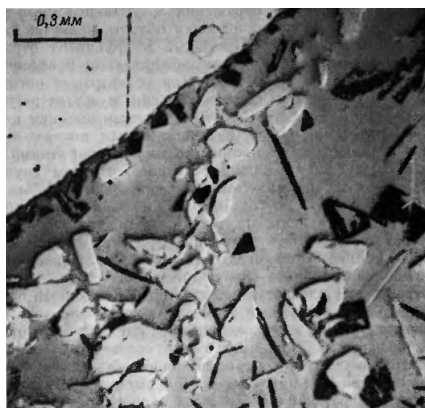


Рис. 23. Атомный контраст W (черные области) и Al (светло-серые области, светлые области относятся к оксиду Al) в Al-матрице, белые области соответствуют пластику

Контраст каналирования можно наблюдать в кристаллических твердых телах. Эффект каналирования электронов возникает из-за различия в плотности упаковки атомов вдоль различных кристаллографических направлений. Так, если пучок первичных

электронов падает таким образом, что его ось оказывается параллельна направлению с менее плотной упаковкой в кристаллической решетке, то возникает длительное беспрепятственное движение электронов внутри канала. Первичные электроны, попавшие в канал, формируют вторичные на глубинах, больших глубины выхода НВЭ и отраженных электронов, поэтому в этой точке поверхности наблюдается падение уровня сигнала. Совокупность таких точек на изображении составляет картину каналирования (Рис. 24)

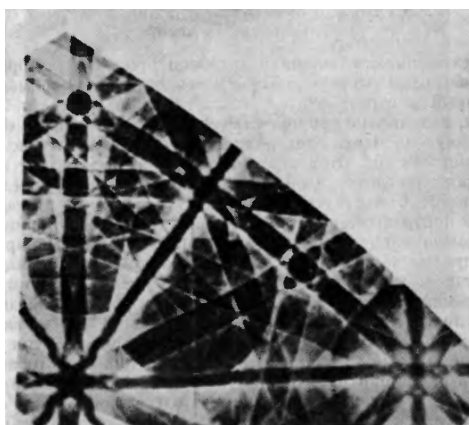


Рис. 24. Контраст от каналирования электронов для меди (ГЦК)

Магнитный контраст I и II типов (Рис. 25) наблюдается при исследовании намагниченных образцов. Отличие контраста I типа от II типа заключается в том, что магнитный контраст I типа вызван сильными магнитными поля рассеяния над поверхностью образца, а контраст II типа вызван полями неупорядоченных доменов в самом образце. Контраст I представляет собой чисто траекторный контраст, возникающий из-за отклонения эмитированных низкоэнергетичных вторичных электронов внешними магнитными полями рассеяния над образцом. Хотя ранее говорилось, что для НВЭ не наблюдается траекторных эффектов, но в этом случае траекторный эффект возникает под воздействием внешнего магнитного поля. Магнитный контраст типа II возникает за счет воздействия внутреннего магнитного поля на первичные электроны. Этот контраст обусловлен количеством вылетающих частиц и его возможно

получить, используя сигнал отраженных и поглощенных электронов, - в НВЭ контраст не возникает. Данный тип контраста является слабым, с контрастом $C < 1\%$.

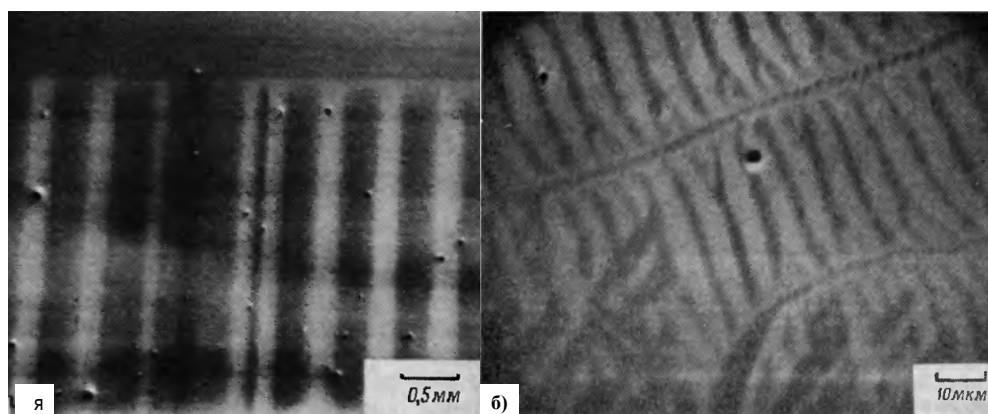


Рис. 25. Магнитный контраст типа I (а) на поверхности магнитной ленты и типа II (б) на поверхности сплава FeSi

Вольтовый контраст обнаруживается при исследовании объектов имеющих поверхностный потенциал или градиент электрических полей вблизи поверхности (Рис. 26). Наличие электрического поля приводит к изменению траекторий вылетевших НВЭ, что отражается на эффективности их сбора детектором. Траекторные эффекты в вольтовом контрасте возникают под действием электрического поля по аналогии со случаем магнитного контраста первого типа.

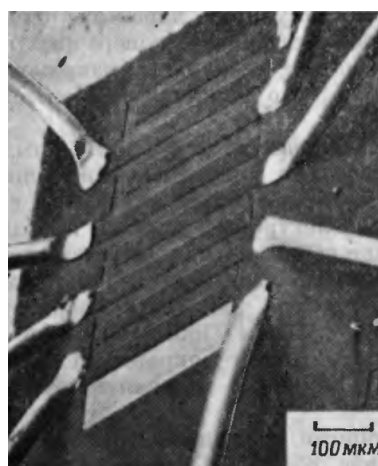


Рис. 26. Изображение с вольтовым контрастом каскада МОП-транзисторов (на затворе $U = -5В$)

Контраст наведенного тока возможно наблюдать от полупроводниковых образцов имеющих р-n-переход расположенный

вблизи поверхности. Под воздействием первичных электронов происходит генерация электронно-дырочных пар в области пространственного заряда (ОПЗ). Неравновесные носители заряда, разделяясь в ОПЗ, создают ток через р-п-переход. Значения этого тока и определяют интенсивность сигнала для точек на формируемом изображении.

Одним из самых вредоносных факторов отрицательно влияющим на получаемое изображение, является эффект статической зарядки поверхности полупроводников и диэлектриков под действием электронов первичного пучка. В результате зарядки получаемое изображение становится “размытым” и изображение при каждом проходе растра видоизменяется по мере изменения заряда в локальных областях поверхности (Рис. 27).



Рис. 27. Влияние поверхностной нестационарной статической зарядки на формируемое изображение от пленки тефлона

2.8. Математическая обработка изображений в РЭМ

Изображения, получаемые в методе растровой электронной микроскопии, очень часто отображают мелкие детали поверхности в малом диапазоне изменения контраста всего изображения, и поэтому они могут оставаться невидимыми для экспериментатора. Это может происходить по разным причинам: если изначально велик уровень контраста постоянной составляющей сигнала, если на поверхности содержатся объекты, создающие значительный уровень яркости по отношению к другим. Поэтому для улучшения качества всего изображения

и выделения некоторых деталей на нем применяются математические методы обработки полученного сигнала.

Вычитание постоянной составляющей, проводят в том случае, если исходный сигнал обладает большим значением этой постоянной составляющей (Рис. 28, а).

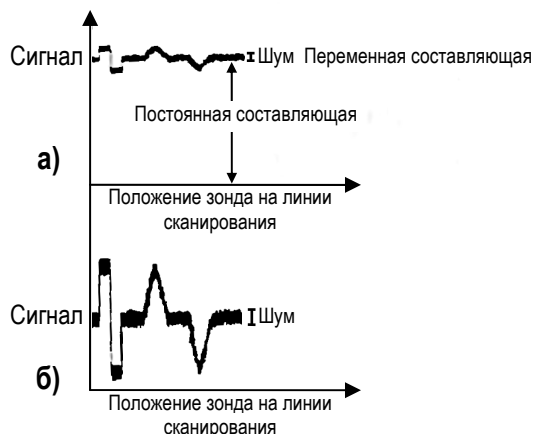


Рис. 28. Схема действия подавления постоянной составляющей сигнала

В результате подавления постоянного уровня сигнала возрастает контраст от деталей, но также возрастает контраст и от шума (Рис. 28, б).

Нелинейное усиление (гамма) применяется в тех случаях, когда интересующая информация заключена в узком диапазоне изменения сигнала, в то время как сигнал в действительности перекрывает весь динамический диапазон (Рис. 29, а).

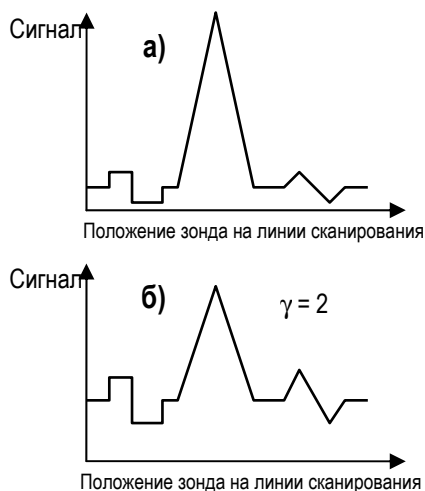


Рис. 29. Схема действия нелинейного усиления (гамма)

Преобразование сигнала осуществляется по простой степенной зависимости:

$$S_{\text{ВЫХ}} = S_{\text{ВХ}}^{1/\gamma}, \quad (15)$$

где $S_{\text{ВХ}}$ и $S_{\text{ВЫХ}}$ – изначальный и преобразованный сигналы. Данное преобразование действует так, чтобы расширить диапазон входных сигналов на больший диапазон выходных сигналов, вызывая преимущественное усиление контраста в некотором промежуточном диапазоне (Рис. 29, б).

Сглаживание РЭМ-изображений позволяет снизить уровень шума на изображении, но при этом возможны потеря информации об интенсивности и размытие краев деталей на изображении. Поэтому параметры сглаживания необходимо контролировать, выбирая минимально необходимый размер матрицы, которой проводится усреднение (3×3 или 5×5 элементов изображения, обычно), для получения удовлетворительного уровня сглаживания и сохранения четкости на изображении (Рис. 30).

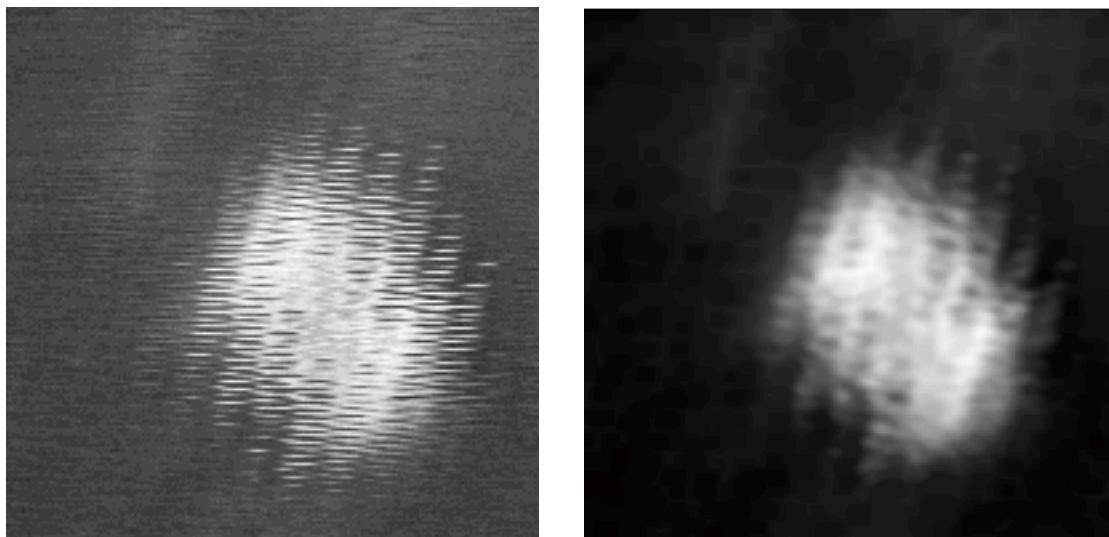


Рис. 30. Пример сглаживания РЭМ-изображения. Слева исходное изображение, справа сглаженное изображение.

Размер изображений 3 × 3 мкм

Деконволюция РЭМ-изображений, как математический метод постобработки, позволяет улучшать разрешающую способность в методе

РЭМ. Влияние аппаратной функции зонда приводит к размытию конечного изображения. Решая обратную задачу при известной аппаратной функции зонда можно значительно улучшить пространственное разрешение различных зондовых методов. В некоторых работах было предложено решать задачи восстановления изображений методами, основанными на теории некорректных задач Тихонова [8].

При измерении двумерного распределения некоторой физической величины, которая связана с полученным изображением. Выражением, сопоставляющим истинное и измеренное изображения, является уравнение двумерной свертки:

$$z_m^\delta(x, y) = \int_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} \int K(x-s, y-t) z(s, t) ds dt, \quad (16)$$

где ядро $K(w, W)$ представляет собой передаточную функцию; $z_m^\delta(x, y)$ - распределение измеряемого сигнала; $z(s, t)$ - восстановленное изображение.

Решение (16) позволяет существенно улучшить качество и разрешение изображений. Ширину аппаратной функции (ядра K) определяет диаметр электронного зонда. Эту функцию можно определить, например, по форме наименьших деталей на измеренном изображении, или воспользовавшись специальным тестовым образцом с объектами известной формы на поверхности. В ряде случаев, часто встречающихся в практике измерений, ядро с хорошей точностью может быть описано двумерным распределением гаусса:

$$K(x, y) = \frac{4}{\pi \sigma_x \sigma_y} \exp \left[-4 \left(\frac{x^2}{\sigma_x^2} + \frac{y^2}{\sigma_y^2} \right) \right]. \quad (17)$$

На рисунке 31 показан результат решения уравнения 16 для структуры Cr/Ni, содержащей на поверхности топографические особенности в виде ромбов, состоящих из хрома. Видно, что метод

деконволюции приводит к значительному улучшению экспериментальных РЭМ-изображений. Латеральное разрешение после применения обратной свертки составило 20 нм вместо 25 нм, полученных после применения простых методов подавления шума.

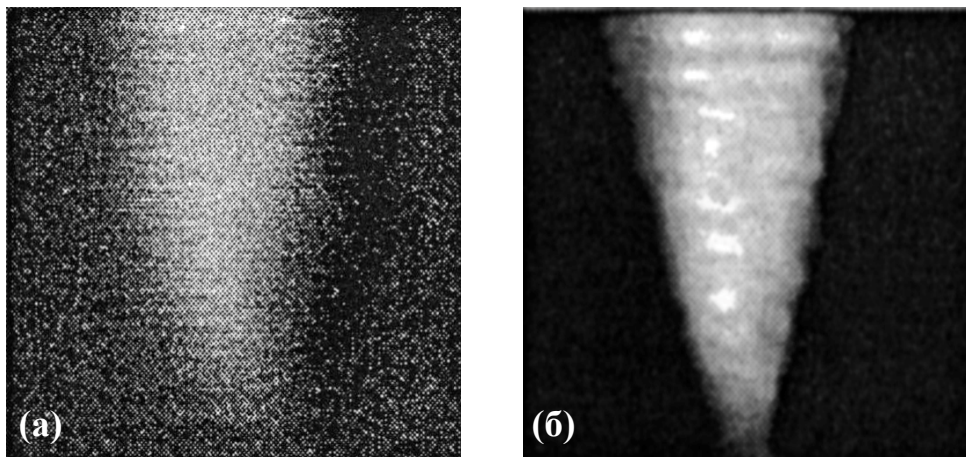


Рис. 31. Применение метода деконволюции к РЭМ-изображению вершины ромба на тестовой структуре Cr/Ni: (а) – исходное РЭМ-изображение, (б) – РЭМ-изображение после деконволюции. Размер изображений $1,5 \times 1,5$ мкм

Глава 3. Метод сканирующей оже-микроскопии

Метод сканирующей оже-микроскопии является комбинацией двух методов: метода ЭОС и метода РЭМ, – этот метод исследования элементного состава реализуется путем добавления к растровому электронному микроскопу анализатора энергий электронов. Метод СОМ обладает необходимыми характеристиками для проведения локального элементного анализа материалов с нанометровым пространственным разрешением. Применение тонкофокусированного электронного пучка, используемого в РЭМ, определяет локальность метода СОМ на поверхности образца, и латеральное разрешение определяется диаметром пучка (~ 10 нм). Локальность метода по глубине определяется длиной свободного пробега характеристичных оже-электронов, которая не превышает толщины нескольких монослоев материала. Таким образом, метод СОМ способен обеспечить элементный анализ низкоразмерных структур с нанометровым разрешением во всех трех направлениях, что позволяет изучать распределение состава наносистемах.

3.1. Локальный элементный анализ в методе СОМ

Локальный элементный анализ осуществляется в методе СОМ выбором интересующих точек на поверхности исследуемого образца и измерением в них электронных спектров. На первом этапе выбирают интересующую точку поверхности на изображении, полученном в режиме РЭМ (Рис. 32, а), в данной точке позиционируется электронный зонд. На втором этапе записываются спектральные линии в заданных интервалах энергий, соответствующих компонентам исследуемого образца, и сохраняются в память ЭВМ. Далее прибор снова переключается в режим растровой электронной микроскопии, и регистрируется РЭМ-изображение.

В случае локального анализа плохопроводящих образцов необходимо учитывать факт возможной зарядки поверхности образца. Зарядка поверхности в методе СОМ имеет более сложный характер,

нежели в классической ЭОС. Это связано, во-первых, с большей локальностью метода, когда облучается область образца нанометровых размеров и, во-вторых, с различием локальных свойств нанобъектов, когда направление стока излишнего заряда будет непредсказуемым, ввиду сложных электронных процессов, происходящих в нанобъектах. Это приводит к тому, что вследствие локальной зарядки может быть непостоянным как направление смещения электронного зонда, так и величина смещения.

Если сдвиг и дефокусировка электронного зонда за время записи спектров велики, как, например, на (Рис. 32, б), то записанный спектр выбраковывается, а затем экспериментальным путем подбирается время записи спектра, с учетом того, чтобы зонд за это время оставался в необходимой точке поверхности. Если зонд остается на месте, то спектр оставляют, и эксперимент повторяется, возможно, с небольшой коррекцией положения пучка (Рис. 32, в). После нескольких итераций (10 - 20 в зависимости от времени записи спектра) спектры усредняют.

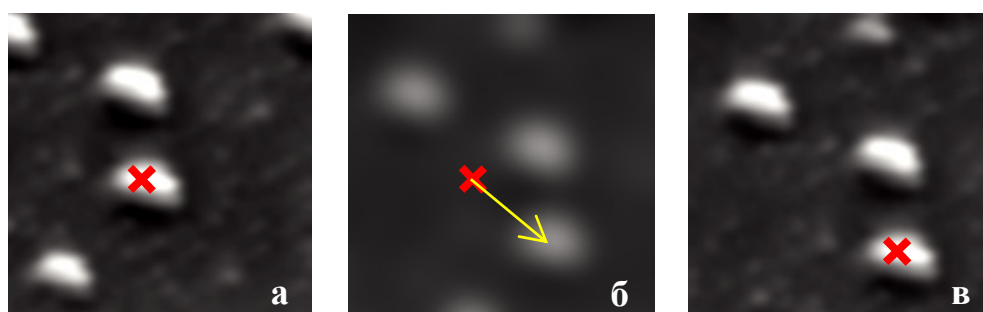


Рис. 32. Метод локального анализа нанобъектов методом СОМ: корректировка фокусировки и положения электронного зонда. Начальное положение зонда (а), смещение и дефокусировка зонда за время записи спектра (б), коррекция положения зонда (в)

Получив данные об интенсивности линий оже-спектра, можно провести количественный анализ концентрации элементов в выбранной точке поверхности. Многократная запись спектра в одной точке позволяет достичь высокого отношения сигнал/шум от этой точки, нежели в случае получения карты распределения элементов по всей площади скана, когда

на излучение оже-электронов для каждой точки приходится в 100 - 1000 раз меньшее время.

3.2. Карта распределения элементов в методе СОМ

Для получения карты распределения концентрации какого-либо элемента, обнаруженного в образце при проведении локального элементного анализа, необходимо указать два значения энергии на оже-спектре, полученном при локальном анализе этого элемента, соответствующие вершине оже-пика от элемента и уровню фона рядом с пиком. После этого в режиме РЭМ на изображении задается область поверхности образца, с которой будет получена карта распределения концентрации одного из элементов. Далее устанавливается время накопления сигнала для точек на получаемой карте распределения. После этого запускается сканирование, при этом экспозиция электронным зондом одной линии карты (размер карты, например, 200×200 точек) производится в двух проходах. В первом проходе анализатор энергий электронов настроен на энергию пика от анализируемого элемента, а во втором на энергию соответствующую уровню фона рядом с ним. Интенсивность потока оже-электронов от образца будет пропорциональна концентрации данного элемента в месте, освещаемом лучом первичных электронов. Каждая точка карты распределения концентрации элемента тем светлее на получаемом изображении, чем больше разность в интенсивностях сигналов полученных детектором анализатора энергий от точки за два прохода. За оже-ток принимают расстояние от вершины пика до его основания в интегральном спектре оже-электронов. Большая разница в интенсивностях сигналов соответствует большей концентрации элемента в этой области поверхности.

На рисунке 32 представлена схема получения карты распределения элементов на поверхности образца GeSi. На поверхности присутствуют области из чистого германия (круглые) и из чистого кремния, расположенные между областями германия. Карта распределения снята в

KLL-линии германия (1141 эВ). Спектры кремния и германия также представлены на рисунке 33, сверху. В каждой точке сканирования поверхности результирующая интенсивность прошедших через анализатор электронов высчитывается, как $I = I_{Ge}(P) - I_{Ge}(B)$, т.е. в каждой точке анализатор кинетических энергий электронов измеряет ток электронов, проходящих через анализатор на двух энергиях $E_{Ge}(P)$ и $E_{Ge}(B)$ (индексы P и B обозначают "пик" и "фон" соответственно). В результате в области, где нет германия, разность интенсивностей на энергии пика и на энергии фона будет околонулевая, там же, где германий присутствует, разность будет иметь некоторое значение. Следовательно, области, содержащие германий будут более светлыми. Если снимать карту распределения в KLL-линии кремния (92 эВ), то картина инвертируется.

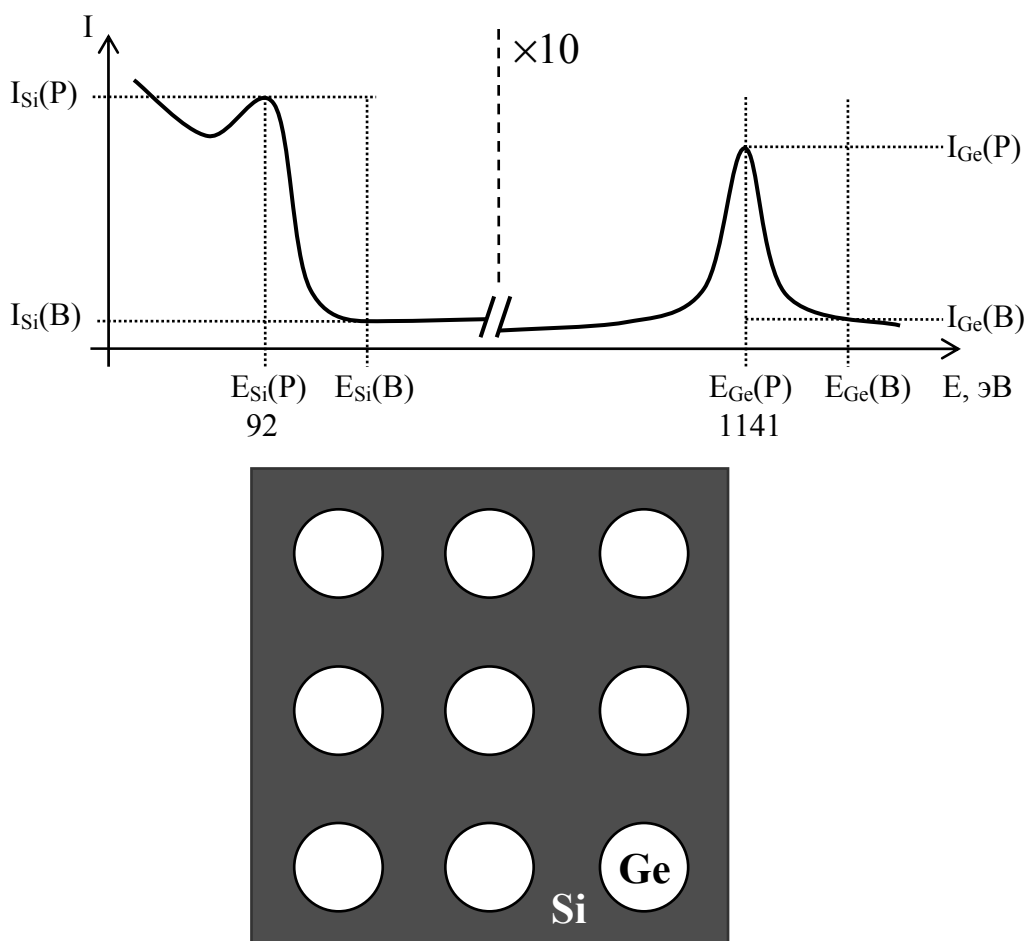


Рис. 33. Принцип получения карты распределения элементов по поверхности. $I_{Si}(P)$ – интенсивность на энергии пика кремния $E_{Si}(P)$, $I_{Si}(B)$ – интенсивность на энергии фона $E_{Si}(B)$, вблизи пика кремния. $I_{Ge}(P)$ – интенсивность на энергии пика германия $E_{Ge}(P)$, $I_{Ge}(B)$ – интенсивность на энергии фона $E_{Ge}(B)$, вблизи пика германия

Ввиду схожести методов получения РЭМ- и СОМ-изображений оказывается возможным применение тех же самых, что и в методе РЭМ, математических методов обработки изображений к картам распределения элементов в методе СОМ. Постобработка карты распределения компонентов по поверхности структуры позволяет улучшить латеральное разрешение и повысить качество отображения деталей на карте.

При нестабильности локального заряда в области облучения поверхности первичными электронами может наблюдаться искажение карты распределения элементов, вследствие сдвига электронного зонда. При относительно быстром сканировании поверхности заряд не успевает накапливаться. Однако при выборе большого значения постоянной времени записи каждой точки эффект становится заметным. На Рис. 34 приведен пример такого искажения карты распределения вершины ромбической структуры InGaP, созданной на поверхности GaAs, при времени записи каждой точки 30 мс.

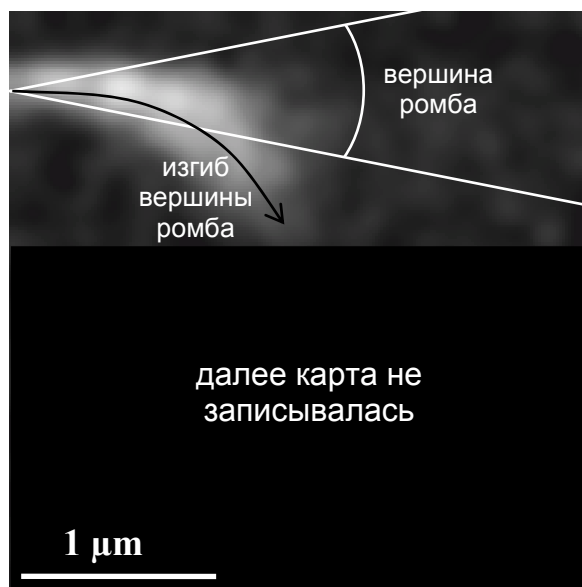


Рис. 34. Искажение карты распределения вследствие смещения электронного, вызванного зарядкой поверхности. Белые линии показывают реальную вершину ромба

Сильная зарядка поверхности связана с большой плотностью поверхностных состояний, приводящей к более интенсивной зарядке

поверхности и, как следствие, к бóльшей дефокусировке и сдвигу электронного зонда растровой электронной колонны в процессе получения РЭМ-изображения или записи карты распределения элементов по поверхности.

Избежать таких отрицательных эффектов можно, выждав некоторое время после его обнаружения для стабилизации заряда. При этом прибор следует перевести в режим расфокусированного зонда для облучения как можно большей площади вблизи исследуемой области. Тогда на всей поверхности создается тонкий слой электронной проводимости, через который стекает заряд, т.е. растровая электронная колонна работает в режиме нейтрализующего источника (flood gun), хотя и с высокими энергиями электронов. Отрицательный эффект смещения электронного зонда проявляется тем больше, чем меньше площадь исследуемой области.

3.3. Методика послойного анализа в СОМ

Методика послойного анализа является необходимой частью эксперимента при получении профилей распределения концентраций элементов по глубине в структурах. В СОМ (аналогично ЭОС) методика послойного анализа реализуется следующим образом. Сначала проводят локальный элементный анализ интересующих точек поверхности методом СОМ в условиях СВВ, давление в аналитической камере составляет около 10^{-10} Торр. Далее следует напуск инертного газа (Ar) в ионизационную камеру источника ионов (ионной пушки). Часть аргона попадает также в аналитическую камеру и уровень вакуума в камере падает до 10^{-6} Торр. При этом давление в пушке достигает 10^{-4} Торр, и при таких условиях пушка способна формировать ионный пучок. Включаются все напряжения ионного источника, и производится ионное распыление поверхности образца. Важно отметить, что процесс травления идет в дифференциальном режиме, то есть газ постоянно поступает через напускной клапан в объем ионной пушки и постоянно откачивается из аналитической камеры турбо-молекулярным насосом. После достижения

определенной глубины напускной клапан перекрывают и начинают откачку СВВ аналитической камеры ионным и титановым сублимационным насосами для понижения давления до $10^{-9} - 10^{-10}$ Торр. Затем методом СОМ проводится локальный элементный анализ поверхности на новой глубине. Данную последовательность действий “измерения – ионное распыление” повторяют несколько циклов, пока не достигается такая глубина протравленного слоя, на которой дальнейшее исследование образца не представляет интереса. Результатом послойного анализа является построение профилей распределения концентраций элементов по глубине. При использовании данной методики в методе СОМ, можно получать профили распределения концентраций элементов по глубине в нанообъектах. Однако методика послойного анализа имеет один существенный недостаток: в циклах ионного травления происходит разрушение исследуемого образца.

Глава 4. Ионное травление

Спектрометрические методы анализа поверхности твердотельных структур становятся более эффективны при использовании процесса слоевого удаления вещества в условиях сверхвысокого вакуума. При этом можно анализировать не только состав поверхности но и распределение содержания компонентов исследуемой пробы по глубине. Это особенно актуально при исследовании тонких пленок и многослойных систем для получения данных о распределении компонентов по толщине слоев и вблизи гетерограниц. Основным методом, позволяющим слой за слоем распылять материал образца, является метод ионного травления.

4.1. Ионная очистка

Как отмечалось ранее, метод СОМ очень чувствителен к поверхностному составу образца, а реальная поверхность обычно покрыта слоем адсорбентов и имеет естественный окисел, поэтому перед началом элементного анализа необходимо очистить поверхность. Для очистки поверхности используют ионное травление: ионы инертного газа (часто используют Ar^+), ускоренные до энергии нескольких килоэлектронвольт, бомбардируют поверхность образца и таким образом распыляют верхние слои, состоящие из адсорбентов и окисла, оставляя поверхность атомарно чистой. В процессе ионного травления необходимо контролировать его параметры: ускоряющий ионы потенциал, ток ионов на образце, давление в СВВ аналитической камере и др.

4.2. Источник ионов

Для создания ионного пучка используют ионные источники (пушки), которых существует огромное множество. Можно выделить основные конструкции, получившие наиболее широкое распространение: ионная пушка по типу ионизационного манометра; ионная пушка, использующая газовый разряд Пеннинга; ионная пушка, использующая высоковольтный газовый разряд; автоэмиссионный жидкометаллический источник ионов.

Например, в СВВ комплексе Omicron Multiprobe RM используется ионная пушка ISE-10 по типу ионизационного манометра, принципиальная схема которой, изображена на рисунке 35. Источник ионов включает: ионизационную камеру с натекателем, позволяющим точно дозировать поток аргона; катод с регулируемым током накала, вытягивающий электрод и систему фокусировки. При различных параметрах ускоряющего и фокусирующего напряжения профиль интенсивности излучения ионов может быть как равномерным по всему диаметру пучка, так и изменяющимся от более интенсивного в центре к менее интенсивному ближе к краю.

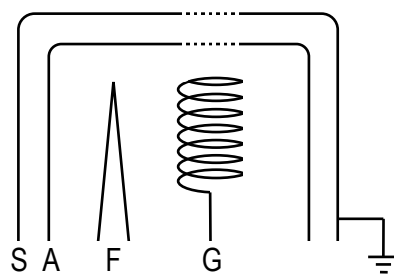


Рис. 35. Ионная пушка по типу ионизационного манометра: F – катод, G – коллектор электронов (имеет положительный потенциал), A – отрицательно заряженная сетка для экстракции ионов, S – корпус пушки, – внутрь ионной пушки напускают инертный газ

Ионное травление, кроме использования в качестве метода очистки поверхности образцов, имеет еще одно важное применение в методе послойного анализа. Ускоренные ионы, имеющие энергию достаточную для разрушения межатомных связей, могут распылать атомные слои на поверхности. Таким образом, чередуя операции ионного травления и элементного анализа, можно получать профили распределения концентрации элементов, присутствующих в образце, по глубине. Но при этом важно понимать, что при взаимодействии пучка ионов с поверхностью, происходит не только стравливание верхних слоев материала, но и ряд других явлений, которые связаны с особенностями исследуемого вещества и параметрами ионного травления. Совокупность

нижеперечисленных параметров будет определять такие характеристики ионного распыления, как скорость травления, глубина перемешивания и разрешение по глубине, степень однородности распыления слоя материала и др.

Энергия ионов влияет на то, сколько атомов мишени (образца) может распылить один ион инертного газа, а также определяет глубину перемешивания. Так как ион не только выбивает атомы мишени, но и может проникать в толщину образца и там инициировать выход к поверхности атомов или же наоборот вбивать атомы с поверхности вглубь материала – эффекты вбивания. Например, исходя из исследований влияния энергии ионов на глубину перемешивания в послойных структурах, было выявлено, что существенного отличия в значениях глубин перемешивания для энергий ионов 600 и 1000 эВ не наблюдается, а скорость травления при уменьшении энергии сильно падает.

Ионный ток определяется количеством ионов попавших на поверхность образца в единицу времени. Чем больше ток, тем интенсивнее происходят процессы распыления поверхности и вбивания атомов поверхности вглубь материала.

Угол падения ионов на поверхность образца также влияет на ее распыление и эффекты вбивания, чем он меньше, тем эффективнее идет процесс травления поверхности и в меньшей степени происходит перемешивание приповерхностных слоев из-за эффектов вбивания.

Важным параметром, влияющим на скорость ионного травления, является коэффициент ионного распыления материала. Он отражает зависимость между скоростью ионного распыления данного вещества и его атомным номером, а также типом химической связи в веществе. Чем более тяжелым по атомной массе является атом распыляемого материала или чем сильнее химическая связь между атомами (молекулами), тем труднее распылять это вещество. Поэтому при травлении образца с разнородным составом можно наблюдать эффекты затенения, связанные с

тем, что легко распыляемый материал стравливается только в тех областях поверхности, которые не затенены рельефными неоднородностями поверхности, состоящими из плохо распыляемого материала.

Профиль интенсивности ионного пучка определяет интенсивность процесса распыления в разных участках поверхности, поэтому его пытаются сделать максимально однородным и одинаковым по величине на всей площади засвечиваемой ионным пучком, чтобы происходило равномерное протравливание всей поверхности образца.

Все эти параметры оказываются зависимыми от массы используемых ионов и соотношения между массой распыляемого элемента и распыляющего.

4.3. Юстировка ионного, электронного зондов и анализатора

Профиль распределения интенсивности ионного пучка должен быть как можно однороднее для точного профилирования. На рисунке 36 изображена схема травления многослойной структуры ионным пучком с неоднородным профилем распределения интенсивности. Видно, что при различных положениях электронного зонда в кратере травления, профиль распределения концентрации определенного компонента будет различным. Так, в случае падения электронного пучка на край кратера (позиция 2), в область засветки электронным пучком на облучаемой поверхности будут входить оба компонента, таким образом, интенсивность линии исследуемого компонента будет уменьшаться, а профиль распределения размываться. В случае же точного позиционирования электронного зонда на дно кратера (позиция 1) размывание профиля распределения будет происходить только за счет перемешивания материалов пробы, вследствие ионной бомбардировки.

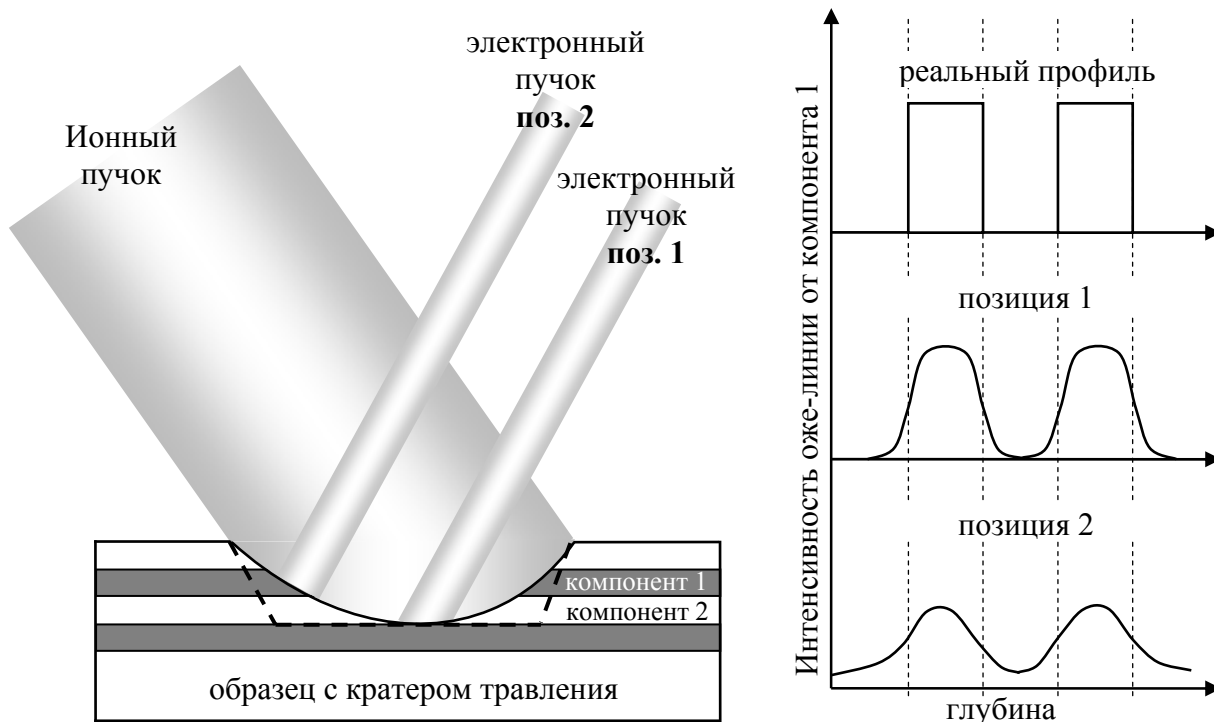


Рис. 36. Схема травления многослойной структуры и профили распределения при различных положениях электронного зонда относительно кратера травления

В случае плоского профиля распределения интенсивности ионного излучения глубина кратера травления (на рисунке он показан пунктирной линией), тем не менее, не будет однородной, - всегда возникают краевые эффекты, на которые может попасть электронный зонд (особенно в случае классической ЭОС, где диаметр электронного пучка составляет сотни микрон). Поэтому перед профилированием необходима юстировка электронного пучка относительно центра кратера. Данная проблема может быть решена с использованием многослойных структур из материалов с различными значениями коэффициентов вторичной электронной эмиссии, как, например $\text{Mo}/\text{B}_4\text{C}$. После травления многослойной структуры на глубину, превышающую толщину трех-четырех слоев, в режиме РЭМ были отчетливо видны темные (B_4C) и светлые (Mo) "кольца". На практике, геометрия высоковакуумной системы предполагает, что ось ионной пушки составляет угол 45° с плоскостью образца, таким образом, на изображении будут видны овалы вместо колец в случае неоднородного профиля интенсивности с большим током ионов в центре пучка ионов.

После получения кратера для многослойной структуры, на изображении во вторичных электронах методом РЭМ можно определить точное положение центра кратера. С помощью манипулятора СВВ системы можно изменять положение образца относительно центра формируемого кратера, оси анализатора энергий и электронного зонда (Рис. 37). Манипулятор, имеющий 3 степени свободы и возможность вращения, снабжен микрометрическими винтами для точного определения положения образца, все остальные элементы системы жестко фиксированы.

Система также включает в себя сильноточный (ток до 5 мкА) источник электронов ЕКФ 300 с диаметром зонда ~ 1 мм. Позиционирование этого зонда также можно осуществить с помощью данного метода по определенному, заранее положению манипулятора и использованию держателя образца с нанесенным слоем люминофора на основе ZnS, светящимся под воздействием падающих электронов. При этом тонкофокусированный в центр кратера электронный зонд растровой колонны будет являться меткой для положения пучка сильноточной пушки.

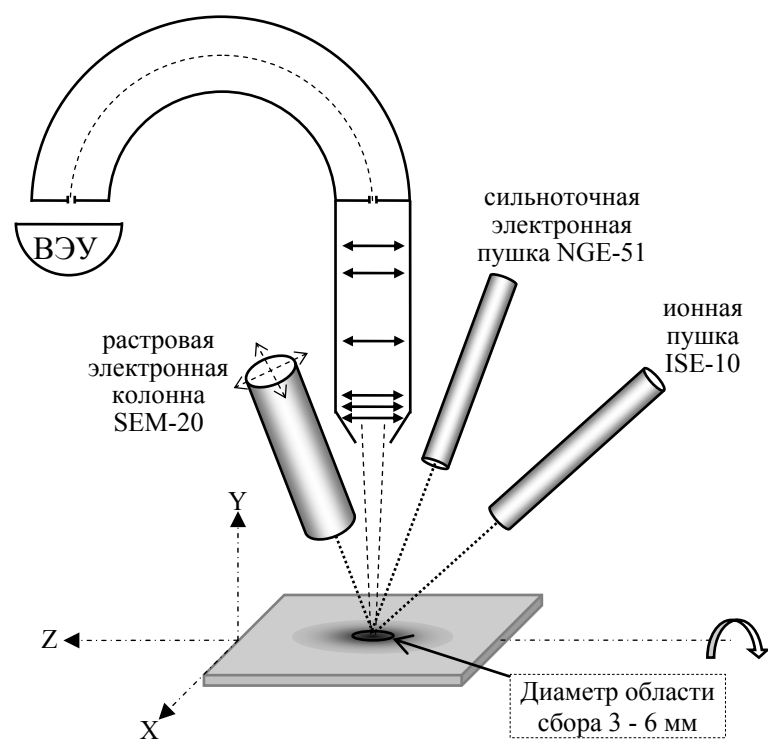


Рис. 37. Геометрия расположения источников излучения электронов и ионов относительно полусферического анализатора энергий электронов в СВВ системе Omicron Multiprobe RM

Фокус полусферического анализатора кинетических энергий электронов должен находиться в области, где происходит облучение первичными электронами из электронного источника поверхности образца. Небольшое отклонение от этой области приводит к резкому падению интенсивности сигнала в оже-спектре вплоть до шума вместо аналитической информации, если облучаемый участок не перекрывается областью сбора анализатора. Область сбора полусферического анализатора энергий можно определить с использованием метода СОМ. Детектируя вторичные электроны на выходе анализатора вторично-электронными умножителями, можно видеть изображение входной щели в виде более светлого пятна на СОМ-изображении. Центр этой области должен совпасть с центром кратера травления. Растровая электронная колонна помимо электростатических линз, позволяющих изменять положение зонда, имеет специальный порт (Рис. 40, поз. 10), позволяющий механически изменять угол наклона колонны относительно неподвижного

фланца в пределах $1 - 2^\circ$, что приводит к изменению положения растра на поверхности образца в пределах ~ 5 мм. Изменение положения растровой колонны необходимо ввиду того, что источник ионов неподвижно установлен во фланец системы и не имеет электростатических линз для изменения направления падения ионного пучка. Сильноточная электронная пушка имеет электростатические линзы для отклонения электронного зонда на 3 мм в двух направлениях. Источник ионов и анализатор энергии электронов собраны на неподвижных фланцах без возможности механического изменения геометрии. Положение центра кратера можно изменять путем перемещения манипулятора вверх или вниз. При этом ионный пучок будет попадать в различные области образца. Однако при этом будет изменяться положение области, засвечиваемой электронными пучками. Как показала практика, нужна небольшая амплитуда перемещений, вследствие достаточно точной заводской юстировки положения фланцев аналитической камеры. Таким образом, задача юстировки электронного зонда растровой колонны, электронного зонда сильноточной пушки, положения манипулятора (т.е. координаты образца) относительно места кратера травления и фокуса ПСА сводится к позиционированию электронных пучков в центр кратера травления при максимальной интенсивности сигнала вторичных электронов, регистрируемых ВЭУ.

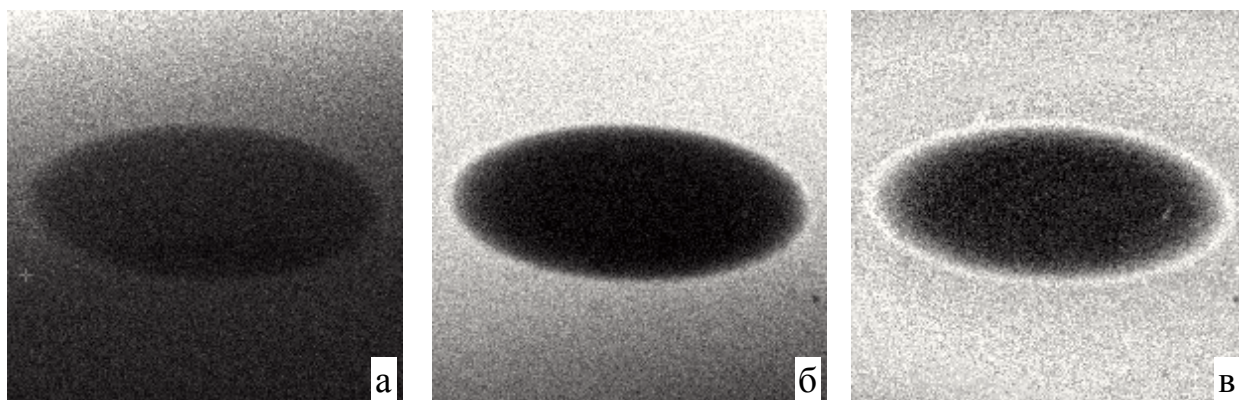


Рис. 38. Кратер травления на структуре $\text{Mo/W}_4\text{C}$ и изменения в яркости при совпадении области облучения с фокусом колонны. Картины получены ВЭУ ПСА. Размеры изображений 50×50 мкм

На рисунке 38 виден кратер травления, изображение которого получено в режиме СОМ при энергии пропускания ПСА 36 эВ. При изменении угла наклона растровой колонны изменяется положение "засвеченной" области образца. Рисунок 38 отображает, как изменяется положение области сбора анализатора: на изображении (а) максимальная интенсивность излучения вторичных электронов находится в левом верхнем углу, (б) – область сбора приближается к центру кратера и (в) – центр области сбора соответствует центру кратера травления. Для более наглядной иллюстрации здесь приведены изображения, соответствующие прямоугольным входным щелям ПСА с размерами 6×12 мм. На практике юстировка осуществлялась с использованием круглой щели диаметром 1 мм для увеличения точности позиционирования электронной колонны. После всех манипуляций с юстировкой зонда растровой электронной пушки было найдено положение центра для статического сильноточного источника электронов.

Глава 5. СВВ комплекс Omicron Multiprobe RM

Сверхвысоковакуумный комплекс Omicron Multiprobe RMTM (Рис. 39), производства немецкой компании Omicron Nanotechnology GmbH предназначен для изучения топографии, состава и структуры твердотельных наноразмерных систем методами: атомно-силовой/сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии; электронной оже-спектроскопии; растровой электронной микроскопии; сканирующей оже-микроскопии; рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии; дифракции быстрых электронов на отражение.

Комплекс позволяет проводить изучение созданных в ростовой камере структур *in situ*, т.е. без выноса выращенной структуры в атмосферу. Доступные методы создания наноструктурированных систем: молекулярно-лучевая эпитаксия; эпитаксия из газовой среды; импульсное лазерное осаждение с использованием Nd:YAG лазера.

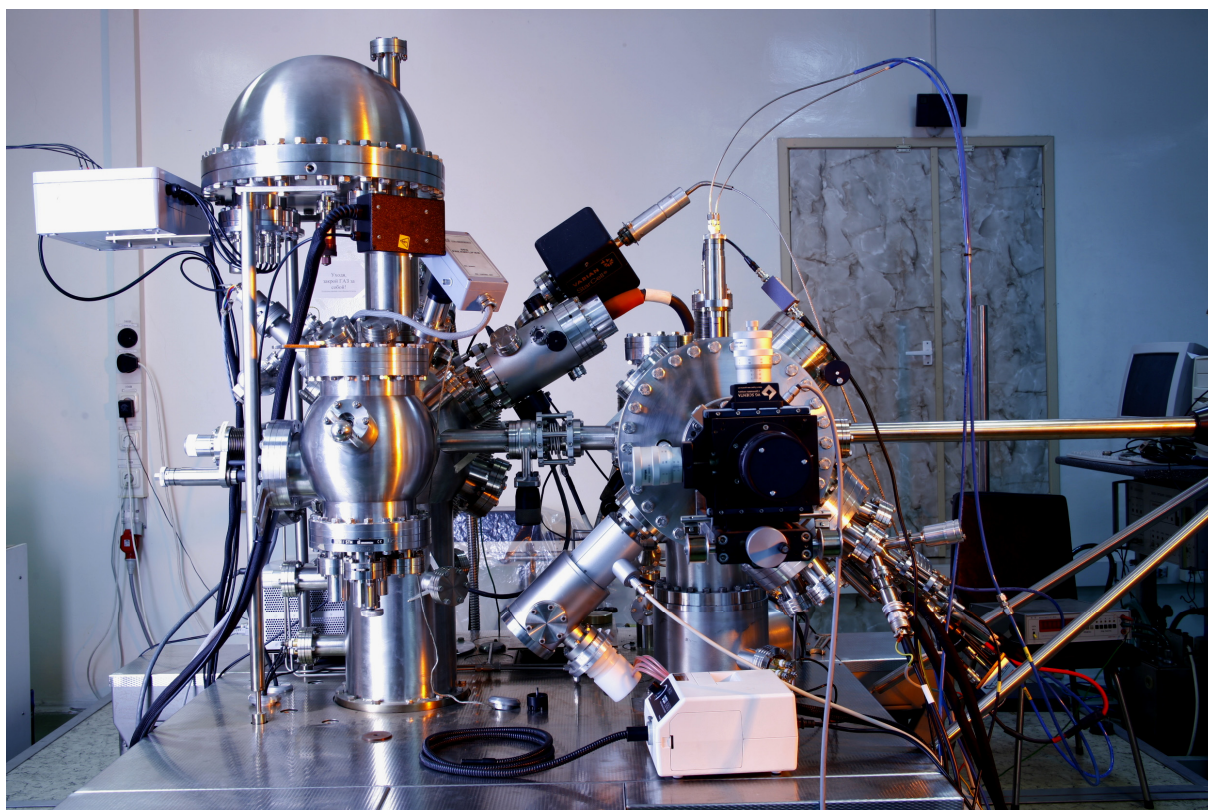


Рис. 39. Фотография сверхвысоковакуумного комплекса Omicron Multiprobe RM (Фотохудожник Д. Штыров ©)

5.1. Оборудование и характеристики комплекса

Аналитическая камера комплекса имеет объем ~150 л (Рис. 40, поз. 5) и изготовлена из немагнитной нержавеющей стали, как и другие элементы системы. Комплекс имеет давление остаточных газов менее 10^{-10} Торр, что позволяет анализировать поверхность твердотельных структур независимо от сигналов, вносимых окислением. Сверхвысокий вакуум в системе обеспечивается и поддерживается ионно-гетерным и титановым сублимационным насосами (Рис. 40, поз. 15, 6). Для определения степени вакуума применяют ионный вакуумметр (Рис. 40, поз. 7), рабочий диапазон которого составляет от 10^{-3} до 10^{-11} Торр. Откачка системы при ионном травлении, вакуумировании и загрузке образца осуществляется при помощи турбомолекулярного и роторно-пластинчатого форвакуумного насосов (Рис. 40, поз. 16, 17). Минимальное давление, создаваемое этой парой насосов, составляет 10^{-8} Торр. Предварительный вакуум в системе создается роторно-пластинчатым форвакуумным насосом через ловушку из активированного алюминия, которая предотвращает попадание паров масла из форвакуумного насоса в турбомолекулярный насос. Для вакуумирования комплекса применяется общий отжиг всей вакуумной системы до 150°C . В системе предусмотрена возможность быстрой смены загруженных образцов ("карусель" имеет шесть мест), что позволяет сравнивать полученные спектры с калибровочным образцом в процессе эксперимента.

Ростовая камера содержит электронный испаритель EFM 3 с Mo, Ta и C тиглями. Скорость роста от 0,1 до 1000 монослоев/мин, температурный диапазон от 160°C до 3300°C , диаметр подложек 5 – 20 мм. Имеет датчик потока и встроенную заслонку. Предназначен для испарения материалов из тигля под действием электронного удара в методе молекулярно лучевой эпитаксии при создании наноструктурированных материалов и тонких пленок на поверхности подложек различных типов. Сублимационный

источник кремния SUSI предназначен для выращивания Si слоев и допирования кремнием других материалов в процессе роста.

Аналитическая камера комплекса включает комбинированный АСМ/СТМ/СТС модуль предназначен для получения топографии поверхности твердотельных структур с атомным разрешением.

Источник рентгеновского излучения DAR 400 с Al и Mg анодами предназначен для возбуждения фотоэлектронов линиями Al K_{α} и Mg K_{α} в методе РФЭС.

Манипулятор с 4-мя степенями свободы предназначен для перемещения и позиционирования держателя с образцом в вакуумном объеме. Имеет возможность нагревать образец до 800°C косвенным нагревом с использованием встроенной печи и до 1300°C прямым нагревом при пропускании тока. Манипулятор позволяет измерять протекание тока через образец в методе РЭМ.

Полусферический анализатор энергий электронов EA-125 (Рис. 40, поз. 4) с пятиканальным детектором на основе вторично-электронных умножителей (Channeltron™) имеет разрешение по энергии 20 мэВ и предназначен для сепарации вторичных электронов по энергии в методах РФЭС и ЭОС.

Сканирующий источник электронов SEM 20 (Рис. 40, поз. 9) (FEI, США) с термополевым катодом и электростатическими линзами имеет минимальный размер электронного зонда 20 нм, ток – до 100 нА, ускоряющее напряжение до 25 кВ. Предназначен для получения топографии поверхности твердотельных структур методом РЭМ, для изучения локального состава методом СОМ с пространственным разрешением 10 – 20 нм.

Сильноточный электронный источник EKF 300 с вольфрамовым термокатодом, имеющий размер электронного пучка 300 мкм, ток до 5 мкА и ускоряющее напряжение 1 – 5 кВ, предназначен для получения высокоинтенсивных спектров в методе ЭОС.

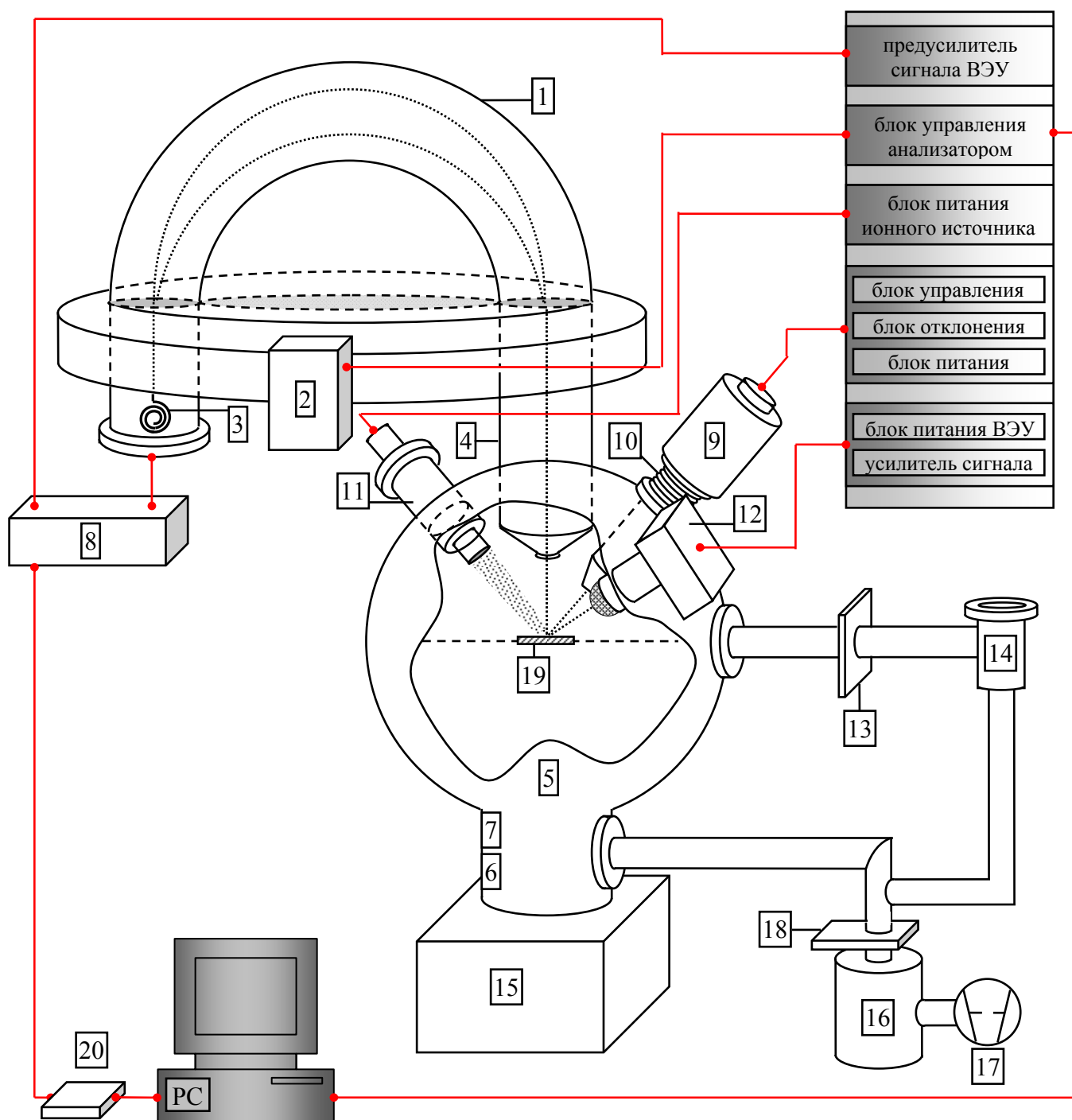


Рис. 40. Общая схема сверхвысоковакуумного комплекса Omicron Multiprobe RM. 1 - полусферический анализатор энергии электронов, 2 – предусилитель/фильтр питания линз анализатора, 3 – каналный вторично-электронный умножитель, 4 – колонна анализатора с системой электростатических линз, 5 – вакуумная камера, 6 – титановый сублимационный насос, 7 – ионизационная лампа вакуумметра, 8 - усилитель сигнала с ВЭУ, 9 – растровая электронная колонна, 10 – система механической юстировки растровой колонны (port aligner), 11 – источник ионов Ar^+ , 12 – детектор вторичных электронов РЭМ, 13 – клапан между загрузочной и аналитической камерами, 14 – камера загрузки, 15 – ионно-гетерный насос, 16 – турбомолекулярный насос, 17 – роторный форвакуумный насос, 18 – электромагнитный клапан между насосом и вакуумным объемом, 19 – образец, 20 – приемник-преобразователь сигнала с усилителя ВЭУ

Система включает в себя ионную пушку Ar^+ ISE-10 (Рис. 40, поз. 11) для очистки поверхности образцов ионным распылением и профилирования состава по глубине. Характеристики пушки: ускоряющее напряжение до 5 кВ, ток пучка до 10 мкА, – диаметр пучка может варьироваться в пределах 1-25 мм. Отклоняющая система в данной конструкции ионного источника отсутствует, поэтому позиционирование ионного пучка в необходимой области образца производится с помощью манипулятора образца.

Особенностью конструкции пушки ISE-10 является то, что газ, используемый для травления, подается из резервуара через клапан-напекатель непосредственно в ионизационную камеру пушки, а не в вакуумный объем. При ионном распылении поверхности образца одновременно происходит напуск газа через клапан в объем пушки и его откачка при помощи турбомолекулярного насоса из объема камеры. Поэтому во время травления в вакуумной камере сохраняется динамическое равновесие – режим дифференциальной откачки. Преимуществами такого режима являются меньшее загрязнение вакуумного объема, меньшее давление в вакуумной камере, а также большая эффективность ионизации газа. Все это позволяет использовать различные, не только инертные, газы, включая кислород.

Полусферический анализатор энергий состоит из двух частей: первая - полусферический концентрический анализатор и вторая – колонна с системой электростатических линз, позволяющая изменять площадь сбора электронов на образце при помощи линз 1 (сильное увеличение), 2 (среднее увеличение) и 3 (малое увеличение) (Рис. 41). Диаметр области, откуда анализатором собираются вторичные электроны, составляет 1 - 5 мм. Диапазон регистрируемых энергий электронов составляет 0 – 2000 эВ.

Детекторами ПСА являются пять канальных вторично-электронных умножителей, которые работают в импульсном электронносчетном режиме. Сигнал с ВЭУ поступает на усилитель (Рис. 40, поз. 8), после чего

преобразуется в оптический сигнал и по оптоволоконному кабелю поступает в приемник-преобразователь, (Рис. 40, поз. 20) и затем в ЦАП персонального компьютера. Оптоволоконная связь между блоком обработки импульсов ВЭУ и блоком приема и обработки информации, связанным с компьютером, используется с целью электрической развязки высоковольтных цепей регистрации и низковольтных цепей компьютерного интерфейса.

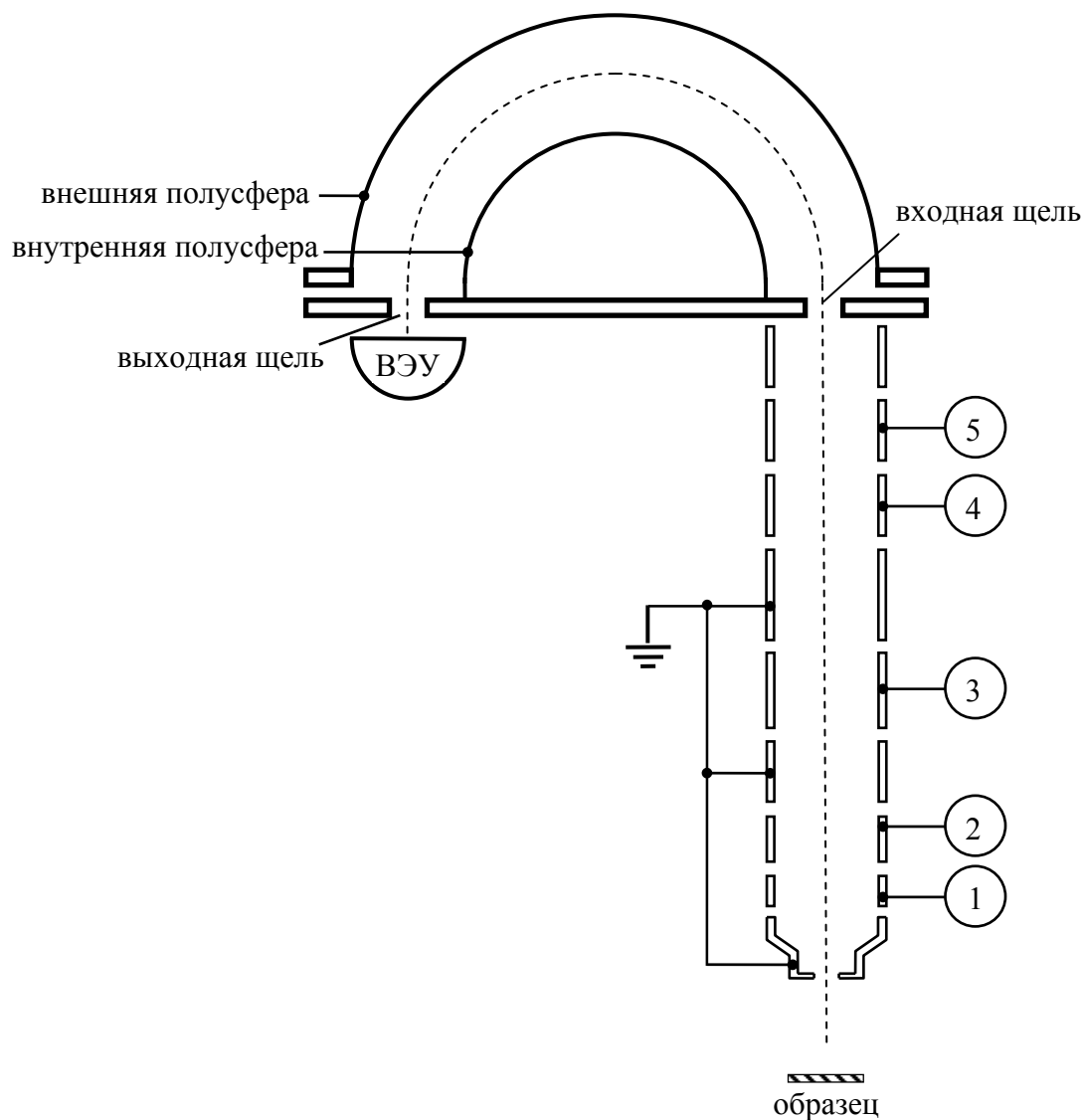


Рис. 41. Полусферический анализатор кинетических энергий электронов

Как отмечалось ранее, полусферический анализатор кинетической энергии электронов имеет два режима работы: 1) режим постоянного задерживающего потенциала, когда подается постоянное напряжение

между линзами 4 и 5 колонны (Рис. 41, поз. 4, 5), а развертка осуществляется изменением напряжения между полусферическими электродами; 2) режим постоянной энергии пропускания, в котором прикладывается постоянная разность потенциалов на полусферические линзы, а развертка осуществляется изменением напряжения между линзами 4 и 5.

Оба режима работы анализатора имеют определенные, задающиеся программно, коэффициенты, так называемые коэффициенты энергии пропускания. Эти коэффициенты определяют площадь сбора вторичных электронов, уровень шума и разрешение по энергии.

Разрешение полусферического анализатора по энергии определяется режимом работы с программно-заданными коэффициентами энергии пропускания, размером и формой входных и выходных щелей (Рис. 42). В приборе имеется 5 входных щелей с различной формой и размерами и 3 прямоугольные выходные щели.



Рис. 42. Входные и выходные щели анализатора ЕА – 125

Максимальное полученное разрешение прибора составляет 22 мэВ для режима постоянной энергии пропускания и 0,07% для режима постоянного задерживающего потенциала. Эти значения были получены путем анализа оже- и фотоэлектронных линий различных элементов (Ag, Au, Pd) тестовых образцов.

В аналитической камере имеется магнитный транспортер для перемещения образцов в нее из камеры роста и манипулятор, который обеспечивает трехмерное позиционирование образца внутри аналитической камеры.

5.2. Загрузка образца в вакуумный объем

Перед загрузкой образцов в вакуумный объем проводят их очистку. Отсутствие предварительной очистки может привести к значительному ухудшению вакуума в СВВ системе и даже к необходимости проведения дополнительного отжига вакуумного объема для удаления загрязнений. Необходимость очистки и сам процесс зависит от способа изготовления образца, условий его хранения, манипуляций с ним и типа загрязняющих веществ. Очистка не проводится для образцов из материалов, совместимых с СВВ, при условии хранения структур в специальных чистых емкостях из материалов, совместимых с вакуумом, при условии того, что образец не подвергался каким-либо дополнительным обработкам. На практике, обычно достаточно применить кипячение в ультразвуковой ванне в изопропаноле для очистки образца от загрязнений.

Полный процесс очистки образца заключается в удалении загрязнений с помощью химических реактивов марки ОС.Ч. Сначала образец кипятят в ультразвуковой ванне в толуоле при температуре 50 – 70°C в течении 10 – 15 минут. После этого образец промывают ацетоном для удаления остатков толуола. Затем образец снова кипятят в ультразвуковой ванне в изопропиловом спирте при 50 – 70°C в течение 10 – 15 минут и высушивают. В результате всех процедур на образце не остается органических загрязнителей.

Чистый образец крепят на специальном металлическом держателе стандартной формы и размеров (Рис. 43). Для крепления используют специальный двусторонний проводящий СВВ-скотч, СВВ эпоксидный проводящий клей или металлический зажим на винтовом крепеже,

который прижимает образец к держателю. Все требования, относящиеся к чистоте образца, конечно, должны применяться и к держателю.

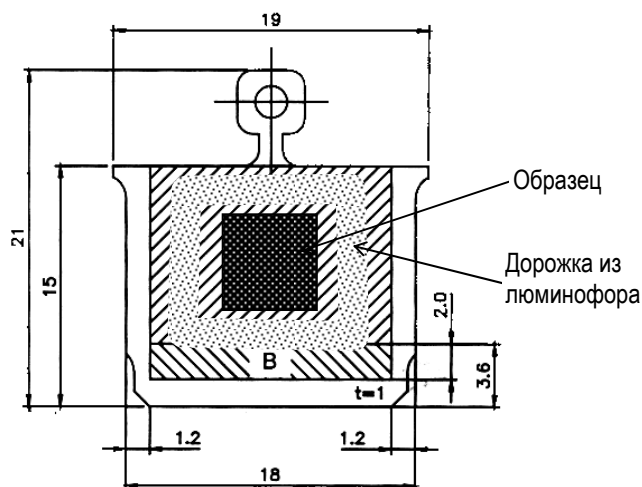


Рис. 43. Крепление образца на стандартном подложкодержателе

Для позиционирования образца относительно электронного, ионного пучков, и оптической оси и фокуса анализатора может быть применен люминофор, который в виде суспензии порошка ZnS в изопропиловом спирте особой чистоты наносится в виде дорожки вокруг образца. Наблюдать свечение люминофора в точке падения на него электронного или ионного пучка можно через специальные окна аналитической камеры.

Для загрузки образцов в СВВ объем используется шлюзовая камера, которая откачивается до $\sim 10^{-8}$ Торр турбомолекулярным насосом. Уплотнительное кольцо во фланце камеры изготовлено не из бескислородной меди, как в других соединениях комплекса, а из витона (Viton®). Использование витоновой прокладки связано с практическим удобством многократного использования и экономической целесообразностью по сравнению с медной прокладкой, которая может быть использована лишь два-три раза. Перед открытием камера заполняется азотом марки ОС.Ч., который будучи тяжелее воздуха, не позволяет попасть окружающему воздуху в объем шлюза, вытесняя его. Открывается крышка камеры, располагающаяся сверху шлюза и

снабженная прозрачным окном. Держатель с образцом пинцетом устанавливается в манипулятор, перемещающийся между шлюзовой камерой и камерой роста. Затем необходимо поправить положение витонного уплотнительного кольца, установить и прижать болтами крышку к фланцу. Далее, запускается система насосов откачки (форвакуумный и турбомолекулярный) шлюзовой камеры и открывается клапан (шибер), отделяющий объем камеры от системы насосов. О понижении давления в цепи форвакуумный – турбомолекулярный насосы можно судить по датчику давления термомпарного типа, работающего до давлений 10^{-2} Торр.

Для откачки камеры до уровня вакуума 10^{-8} Торр требуется время около 30 - 45 минут. Именно для уменьшения времени откачки используется шлюзовая камера с малым (2 – 3 л) объемом, а не загрузка непосредственно в основной объем комплекса объемом в десятки литров. По прохождении соответствующего времени оператор медленно открывает клапан, отделяющий СВВ объем от шлюзовой камеры. Поскольку сама шлюзовая камера лишена собственного вакуумметра и неизвестно, какое давление в ней, эту операцию следует проводить очень осторожно. Если в процессе открытия шибера датчик давления, расположенный в основном вакуумном объеме, начинает показывать давление выше, чем 10^{-7} Торр, то необходимо немедленно закрыть шибер, проверить степень поджатия крана напуска азота, положение крышки камеры и степень и равномерность ее прижатия и продолжить откачку еще в течение, примерно, 30 минут, после чего попытаться повторно открыть шибер. Если и в этом случае давление будет слишком большим, тогда необходимо прервать операцию загрузки: закрыть все шиберы и краны, с которыми соединена загрузочная камера, отключить насосы откачки и приступить к анализу неисправности. Если вакуумметр основного вакуумного объема при открытом шибере между ним и шлюзовой камерой показывает давление ниже, чем 10^{-7} Торр, операцию загрузки образца можно

проводить. Ввиду небольшого объема шлюзовой камеры, откаченной до 10^{-8} Торр, давление в основном СВВ объеме камере обычно не поднимается выше 10^{-9} - 10^{-8} Торр.

Манипулятор шлюзовой камеры вдвигается в СВВ объем камеры роста и там производится операция передачи образца в один из манипуляторов камеры роста. После этого первый манипулятор убирается обратно в загрузочную камеру и шибер, разделяющий объемы, плотно закрывается. Также закрывается клапан, перекрывающий соединение камеры с системой насосов, и насосы выключают. Камера остается под вакуумом, в том состоянии, в котором она была изначально.

Выгрузка образцов осуществляется аналогичным способом. Как отмечалось, в загрузочной камере нет вакуумметра, поэтому, при выгрузке держателя с образцом, невозможно определить, находится ли камера под вакуумом, или давление в ней возросло вследствие подтекания витоновой прокладки. Поэтому шлюзовую камеру необходимо заново откачать по приведенной выше процедуре за исключением этапа наполнения шлюза азотом. После открытия шибера, осуществляется передача образца в манипулятор загрузочной камеры, после чего манипулятор убирается обратно, шиберы закрываются и насосы, откачивающие загрузочную камеру, выключают. Чтобы извлечь образец необходимо ослабить крепление крышки загрузочной камеры, открыть кран напуска азота и следить за выравниванием давления внутри и снаружи. Как только давление внутри превысит давление снаружи, крышка приоткроется, и газ пойдет наружу с характерным шипящим звуком. После этого можно извлечь держатель с образцом пинцетом из пазов манипулятора. Оставлять загрузочную камеру неоткаченной (под атмосферой) нельзя, поэтому необходимо закрыть камеру и осуществить предварительную ее откачку в течении 10 – 15 минут.

5.3. Подготовка образцов в вакууме

Как было сказано выше, оже-электроны эмитируются из поверхностного слоя. Следовательно, при наличии на поверхности образца адсорбентов и/или оксида спектр будет содержать линии адсорбентов (в частности, углерода) и кислорода, информация о составе анализируемого объекта будет искаженной. Поэтому перед проведением исследований методами электронной оже-спектроскопии или сканирующей оже-микроскопии поверхность образца необходимо специальным образом подготовить.

Существует ряд способов препарирования поверхности. Термический отжиг в вакууме позволяет для некоторых веществ, не изменяющих свои свойства при воздействии высоких температур, удалить как пленку из адсорбентов, так и оксидную пленку.

Скалывание образца в вакууме позволяет получить атомарно-чистую поверхность. Этот метод особенно хорошо подходит для монокристаллов, имеющих плоскости спайности, например, для GaAs.

Ионное травление – стандартный метод очистки поверхности от загрязнений и окисла. Принцип этого метода основывается на распылении поверхностного слоя твердого тела бомбардирующими ионами инертного газа (обычно Ar^+), обладающими энергией в несколько килоэлектронвольт. Для этого в состав оже-спектрометра обычно входит ионная пушка.

Контроль степени очистки поверхности образцов может проводиться методом ЭОС или СОМ. Уменьшение и последующее исчезновение линии углерода (если углерод не входит в состав исследуемого образца) свидетельствует об удалении адсорбентов, кислорода – о полном стравливание оксида.

Глава 6. Исследование наноструктур методом СМ

В данной главе будут рассмотрены примеры и возможности применения методов ЭОС, РЭМ и СМ для исследования полупроводниковых наносистем в виде самоорганизованных структур и структур, представляющих из себя тонкие полупроводниковые пленки.

6.1. Описание структур

Образец SiGe/Si с куполообразными наноструктурами. На подложке Si ориентации (001) марки КДБ-0.002 методом МЛЭ, выращивался буферный слой кремния толщиной 100 нм. Далее выращивался слой Ge толщиной 8 МС при температуре подложки 750 °С. По исследованиям АСМ на поверхности был определен массив островков с преимущественным содержанием однородных нанокластеров куполообразной формы (КНК). Поверхностная плотность массива КНК составила $1.5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, со средними значениями латерального размера 125 нм и высоты 26 нм (Рис. 44).

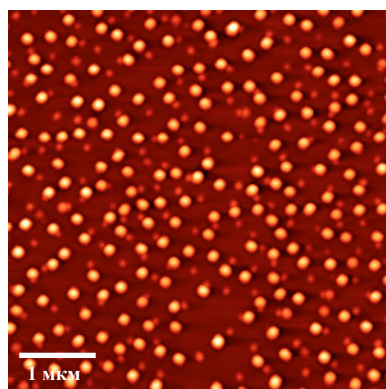


Рис. 44. АСМ-изображение поверхности структуры КНО SiGe/Si

Образец SiGe/Si с пирамидальными наноструктурами. На подложке Si ориентации (001) марки КЭМ-0.005 методом МЛЭ, выращивался буферный слой кремния легированный фосфором толщиной 100 нм. Затем выращивался слой Ge толщиной 10 МС при температуре подложки 700 °С. По данным АСМ на поверхности был определен массив островков с преимущественным содержанием однородных нанокластеров

пирамидальной формы (ПНК). Поверхностная плотность массива ПНК составила $6.6 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, со средними значениями латерального размера 360 нм и высоты 34 нм (Рис. 45).

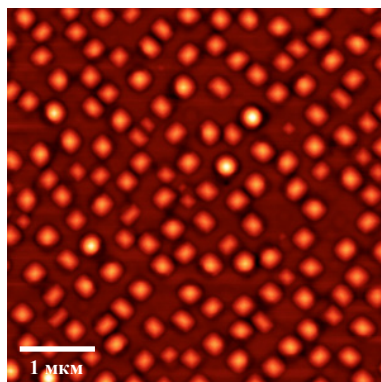


Рис. 45. АСМ-изображение поверхности структуры ПНО SiGe/Si

Образец SiMn/GaAs – разбавленный магнитный полупроводник. На подложку GaAs методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) напыляли Si и Mn из комбинированной мишени (Рис. 46). Концентрации кремния и марганца в пленке определялись содержанием их в мишени. Толщина пленки по данным метода РФЭС составила 80 нм.

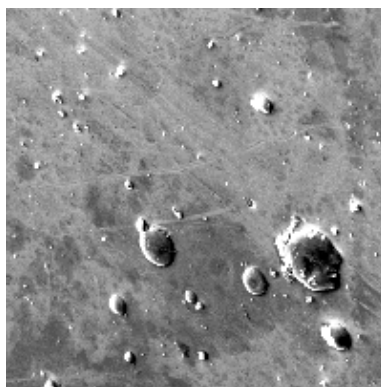


Рис. 46. РЭМ-изображение поверхности пленки SiMn/GaAs

Образец Si:Co/Si – разбавленный магнитный полупроводник. На подложке Si методом ИЛО выращивали пленку Si:Co из комбинированной мишени Si/Co (Рис. 47). Состав пленки по параметрам роста примерно составляет 50% Si и 50% Co. Толщина пленки по данным метода АСМ составила 37 нм.

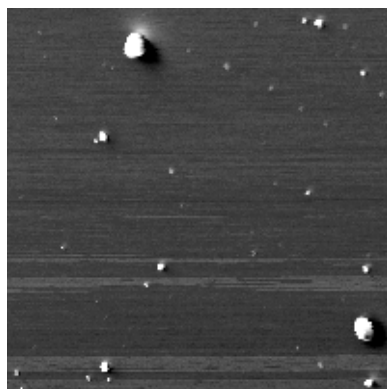


Рис. 47. РЭМ-изображение поверхности пленки Si:Co/Si

6.2. Экспериментальная часть

Процесс исследований в методе СОМ начинается с получения "сфокусированной" картины поверхности исследуемого образца в режиме РЭМ с минимально возможным увеличением. Затем с помощью микрометрических винтов манипулятора держателя образца выставляется интересующая область поверхности, удобная для исследований, при этом необходимо следить, чтобы область, облучаемая электронным пучком совпадала с областью сбора электронов ПСА. Как правило, выбирается область, содержащая мелкие дефекты круглой формы. Это делается для того, чтобы, в последствии при увеличении изображения поверхности, возможно было проводить фокусировку изображения по этим объектам. Когда достигается необходимое значение увеличения, например 100000 (соответствует размеру изображения, получаемого на экране монитора, $1,5 \times 1,5$ мкм, при этом размер элемента изображения составляет $7,5 \times 7,5$ нм), проводят по формулируемым задачам циклы исследований методом СОМ интересующих точек и областей поверхности.

В данном методическом пособии освещаются результаты по исследованиям распределения состава Si и Ge в излучающих SiGe НК, а так же распределению состава в пленках и дефектах присутствующих в них магнитных полупроводников SiMn/GaAs и Si:Co/Si, полученных методом ИЛО.

6.3. Состав самоорганизованных НК SiGe/Si

Исследование распределения состава в самоорганизованных НК SiGe/Si необходимо с целью установления взаимосвязи между параметрами роста и формирующимся распределением состава, механизмов определяющих такое распределение, а также, как следствие, влияния распределения состава на зонную структуру получаемых нанообъектов.

Формирование островковой структуры происходило по методу самоорганизованного роста Странского-Крастанова в процессе выращивания методом МЛЭ. Для исследований были выбраны два образца с двумя отличающимися типами кластеров: пирамидальными – hut-кластерами и куполообразными – dome-кластерами. Спектральные данные, получаемые в режиме локального СОМ, регистрировались с вершин НК и областей между ними, после чего усреднялись. Так как в полупроводниковых структурах влияние поверхностной статической зарядки существенно, то была выработана следующая методика исследований. Методом СОМ в выбранном кластере проводился локальный элементный анализ элементов присутствующих в нем за минимально возможное время. После этого в режиме РЭМ корректировали положение электронного зонда и фокусировали его. Проводили несколько циклов СОМ-РЭМ. Таким способом набирали серию спектров с одной исследуемой точки, полученную серию потом усредняли. Все это проводили для нескольких точек поверхности, выбранных, как на кластерах, так и в областях между ними. Далее производился расчет концентраций Si и Ge методом *коэффициентов элементной чувствительности* и строились профили распределения концентрации германия в нанокластерах и между нанокластерами по глубине. Также из-за поверхностной статической зарядки оказалось не возможным получение карты распределения элементов по поверхности методом СОМ с необходимым уровнем пространственного разрешения.

Основной особенностью полученных распределений концентрации германия по глубине наностроек является то, что эти распределения неравномерны (Рис. 48). Максимальная концентрация германия наблюдается в вершинах наностроек и спадает к их основаниям, которые преимущественно состоят из кремния. Такие распределения концентраций объясняются упругими напряжениями, присутствующими в нанокластерах.

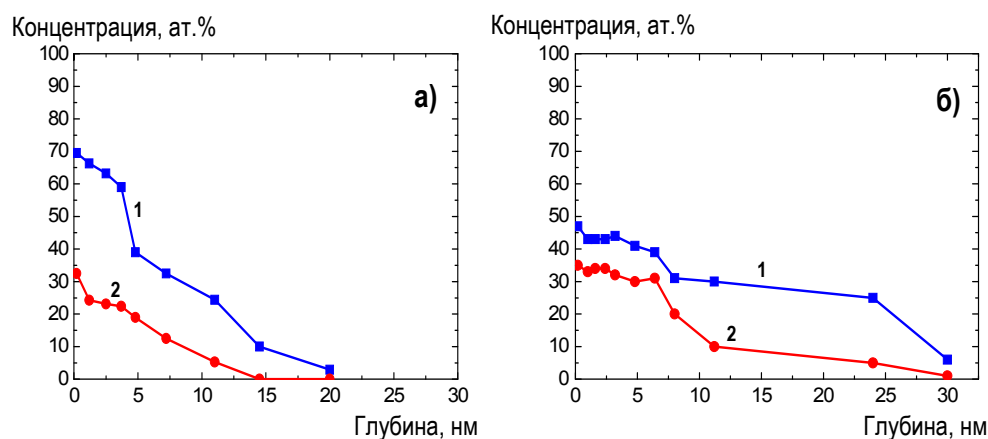


Рис. 48. Профили распределения концентрации германия по глубине в структурах с куполообразными (а) и пирамидальными (б) НО. 1 – концентрация Ge в НО, 2 – концентрация Ge между НО

Сравнение результатов, полученных от структур с разной формой (hut и dome) показывает, что изменение концентрации Ge в пирамидальных кластерах имеет плавный характер, а значение максимальной концентрации в вершине островка не превышает 50 % ат. по сравнению с куполообразными, где максимум концентрации германия на поверхности островка достигает 70 % ат. и имеется резкий спад концентрации Ge к основанию нанокластера, что свидетельствует о больших значениях упругих напряжений в куполообразных островках по сравнению с пирамидальными. Именно упругими напряжениями объясняется тот факт, что основания островков насыщаются атомами кремния из буферного слоя, хотя в процессе роста сублимируют только германий. Кремнию и германию становится энергетически выгодным

перераспределится в нанокластере: германий сосредотачивается в основном вблизи поверхности НК, а кремний ближе к основанию. В работах [9, 10] с помощью метода численного моделирования (метод Монте-Карло) было показано, что энтропия nanoостровка понижается, когда германий преимущественно расположен вблизи поверхности НК. На Рис. 49 представлена расчетная модель распределения германия и кремния в hut- и dome-нанокластерах, выращенных при температуре 900 К. Ступеньки на поверхности кластеров представляют собой моноатомные ступеньки при применении модели распределения отдельных атомов. Островки со средней концентрацией германия, равной 66 %, наиболее точно отображают распределение концентрации, полученное для пирамидальных нанокластеров, и концентрацией, равной 50 %, для куполообразных островков, выращенных методом МЛЭ.

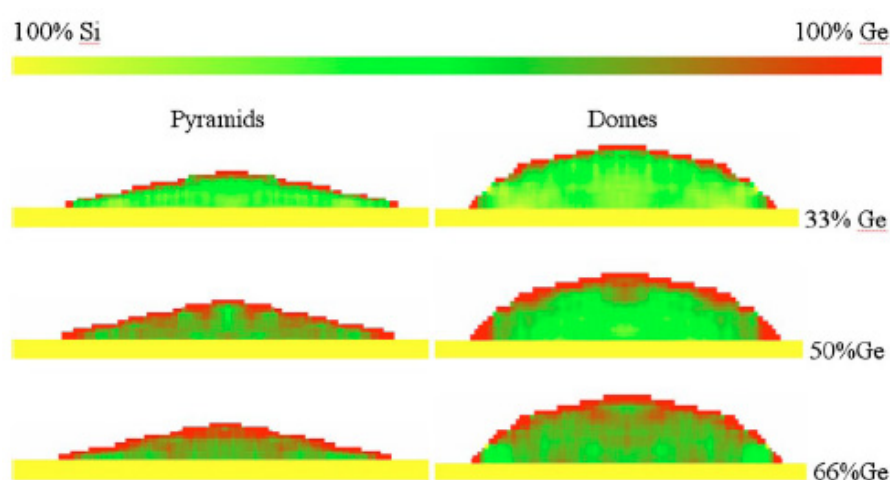


Рис. 49. Распределение германия и кремния в пирамидальных и куполообразных островках, вычисленное при температуре роста 900 К при средней концентрации германия в НО 33 %, 55 % и 66 % [10]

Также в таблицу 2 сведены значения средней концентрации германия в НК образца ПНК SiGe/Si, полученные в методах двухкristальной рентгеновской дифракции (РД) и спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР), а также рассчитанные из спектров фотоЭДС (ФПЭ) и флюоресценции (ФЛ).

Таблица 2. Средняя концентрация германия в наноструктурах, измеренная различными методами.

| Образец | Метод роста | СОМ | РД | СКР | ФПЭ | ФЛ |
|------------|-------------|------------|------------|------------|-------------|------------|
| НО SiGe/Si | МЛЭ | 40 ± 6 | 41 ± 3 | 41 ± 3 | 50 ± 10 | 42 ± 5 |

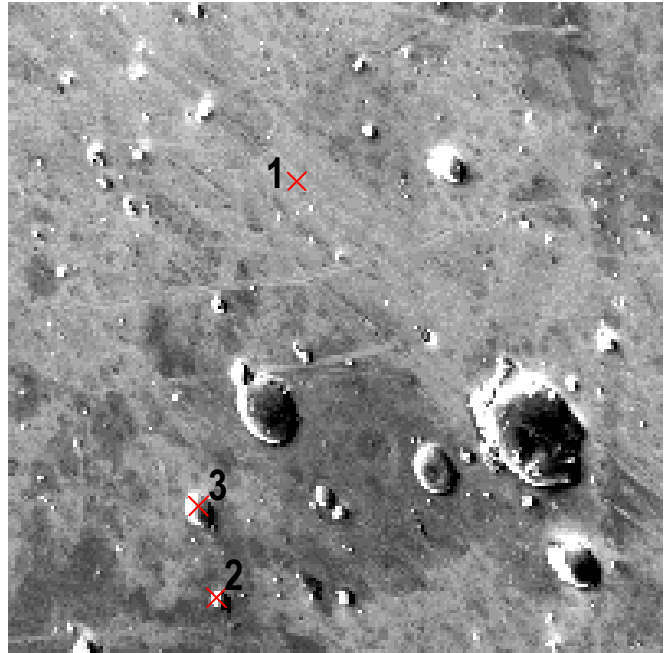
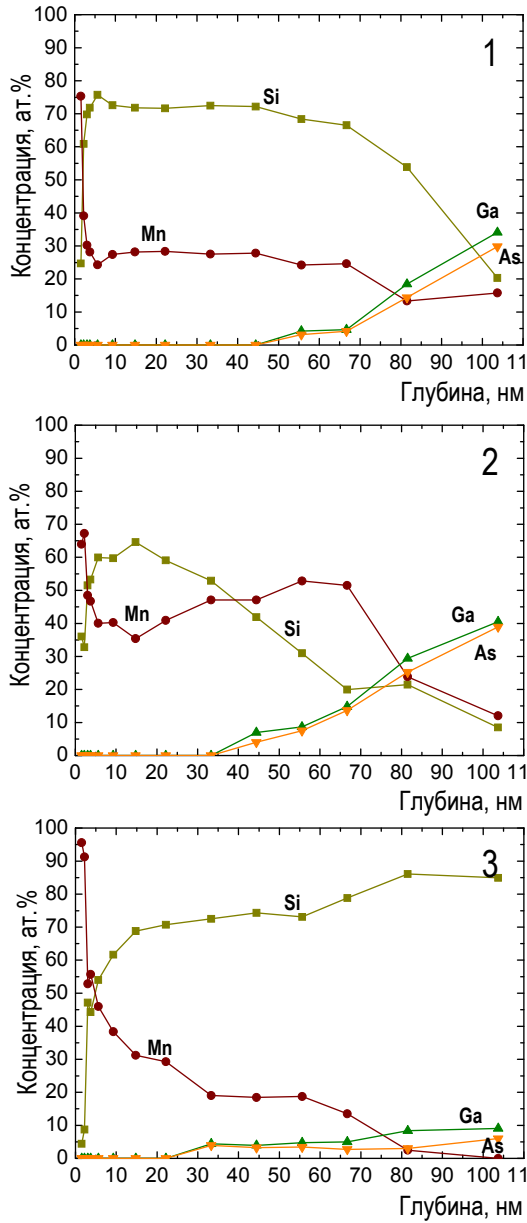
Из таблицы 2 видно, что усредненная по всему профилю концентрация германия находится в хорошем согласии со значениями концентрации, полученными другими методами. Хотя, нужно оговориться, что сравнивать среднее значение концентрации, вычисленное из фотоэлектрических и оптических методов, с усредненным значением из профиля распределения, полученного методом СОМ, не совсем корректно. Эти данные приводятся лишь для оценочного сравнения и подтверждения достоверности полученных результатов.

6.4. Состав пленок и дефектных областей SiMn/GaAs и SiCo/Si

Исследование полупроводниковых структур SiMn/GaAs и SiCo/Si, проявляющих ферромагнитные свойства, стимулировано развитием перспективного мультидисциплинарного направления *спинтроники*. Магнитные свойства подобных материалов, являющихся разбавленными магнитными полупроводниками (РМП), оказываются зависимыми от химического состава и дефектов структуры.

Интересным, с точки зрения метода СОМ, представляется изучение состава дефектных капель образующихся в пленках, при их получении. Исследования проводились методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), РЭМ и методом СОМ в режиме локального элементного анализа. Метод РФЭС позволил получить независимые значения концентраций в профиле, усредненные по всей поверхности пленки. Полученные результаты для структуры SiMn/GaAs приведены на рисунке 50. Методика исследования состава дефектных капель методом СОМ схожа с ранее описанной, за исключением того, что так как данная пленка имела достаточно высокое значение локальной проводимости и

капли имели достаточно большие размеры, эффект статической зарядки поверхности не мог повлиять на стабильность положения зонда, и поэтому не было необходимости в периодической корректировке положения и фокусировке зонда.



РЭМ-изображение поверхности структуры Si:Mn/GaAs: 1, 2 – каплеобразные дефекты, 3 - бездефектная область

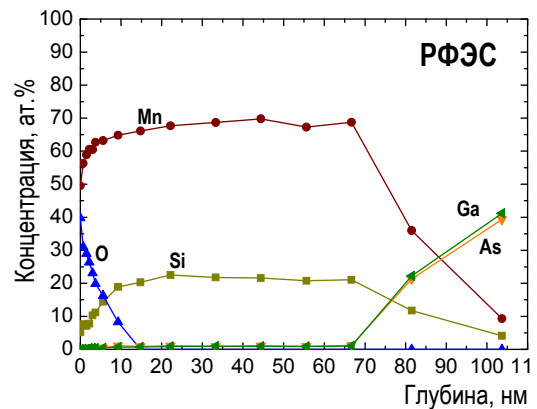


Рис. 50. РЭМ-изображение поверхности пленки SiMn/GaAs с указанием точек, в которых проводился локальный элементный анализ, полученные профили приведены слева от рисунка. Также представлен профиль, полученный методом РФЭС

Из анализа полученных результатов следует то, что данный тип дефектов связан с методом ИЛО. Так, в процессе распыления лазером комбинированной мишени, в любой момент времени могут отрываться

целые комплексы атомов Si или Mn, которые, закрепляясь на поверхности, создают дефектные капли. Основание дефектной капли может состоять как из кремния (Рис. 50, профиль 2) так и из марганца (Рис. 50, профиль 1). Следствием того, что дефекты могут образовываться в любой момент времени роста, является наличие аномально больших значений концентраций элементов (сравнивая профили 1 и 2 с профилями 3 и РФЭС на Рис. 50) на глубинах пленки, лежащих между поверхностью и основанием (Рис. 50, профиль 1). Исследование бездефектной области показало, что распределение концентраций в ней является нормальным (Рис. 50, профиль 3) по параметрам роста и подтверждается независимым методом исследования – РФЭС (профиль РФЭС).

Методом СОМ производились исследования по изучению состава массива пятнадцати дефектных капель на поверхности пленки SiMn/GaAs при толщине протравленного слоя ~ 44 нм, результаты приведены на рисунке 51. Из этих данных следует то, что образующиеся капли в равной вероятности могут быть как кремниевыми, так и марганцевыми, и нет сдвига основной концентрации капель в сторону одного из элементов.

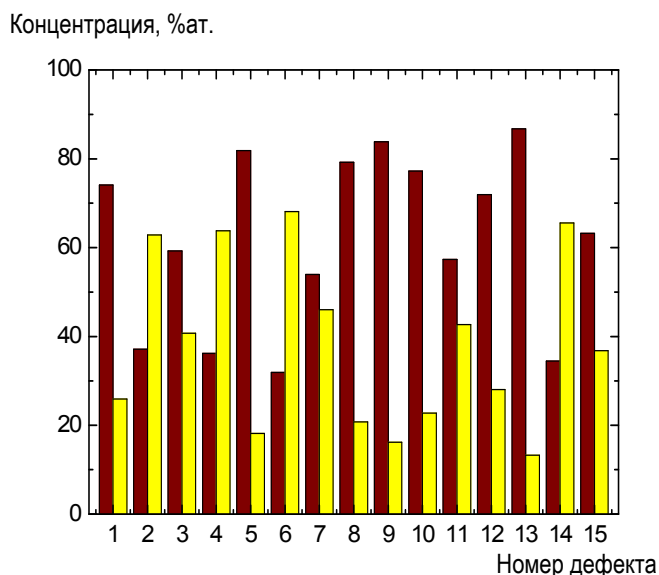


Рис. 51. Состав дефектных капель на поверхности пленки SiMn/GaAs

Также методом СОМ исследовался состав некоторых дефектов (Рис. 52, точки 1, 2 и 3) и бездефектной области (точка 4) образца SiCo/Si.

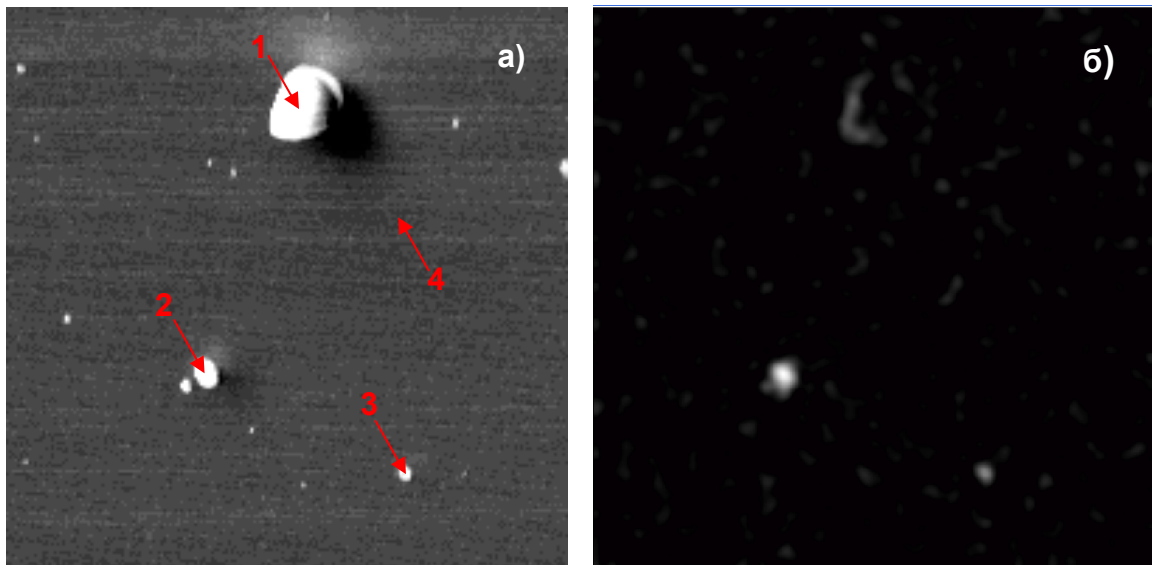


Рис. 52. РЭМ-изображение (а) участка поверхности с точками, исследованными методом СОМ, и СОМ-изображение (б) этого же участка в линии MNN Co, полученное после травления до глубины 54 нм

Профили распределения концентрации элементов по глубине, полученные методом СОМ от всех четырех точек, представлены на рисунке 53. Расчет концентраций производился методом факторов элементной чувствительности. Анализируя данные результаты и карты распределения элементов по поверхности от других областей данного образца (Рис. 54) можно сделать вывод о том, что мелкие и крупные дефекты состоят из Co. Так как толщина распыленного слоя 54 нм превышает толщину пленки 37 нм, то оказывается невозможным на карте распределения элементов наблюдать кремниевые каплеобразные дефекты на фоне кремниевой подложки. Хотя крупные дефекты и не выделяются наличием Co на поверхности, но их края при этом показывают наличие Co в них.

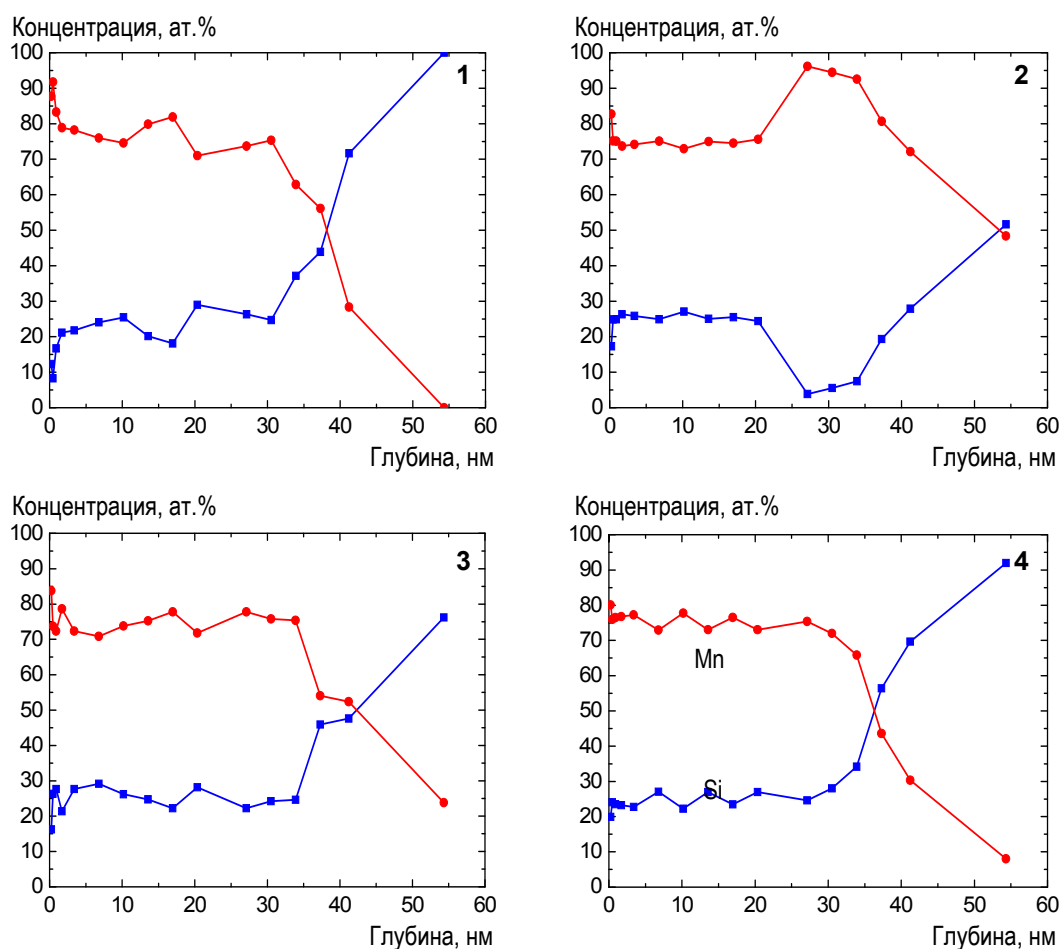


Рис. 53. Профили распределения Si и Co по толщине пленки, полученные в точках 1, 2, 3 и 4

Края крупных неоднородностей распыляются более интенсивно, по сравнению с боковыми поверхностями, которые могут затеняться соответствующими краями (эффект затенения при ионном реактивном травлении).

При более длительном времени распыления, вероятно, возможно было бы наблюдать кобальт на всей поверхности крупных дефектов. Мелкие дефекты с размерами в несколько микрометров (точки 2 и 3 на Рис. 52), не имеют резких границ и распыляются равномерно, поэтому при травлении пленки можно определить наличие Co на всей поверхности этих капель (Рис. 54, б). Средняя концентрация кобальта в пленке составляет 75 %ат., кремния 25 %ат, в бездефектной области (Рис. 52 и 51, точка 4).

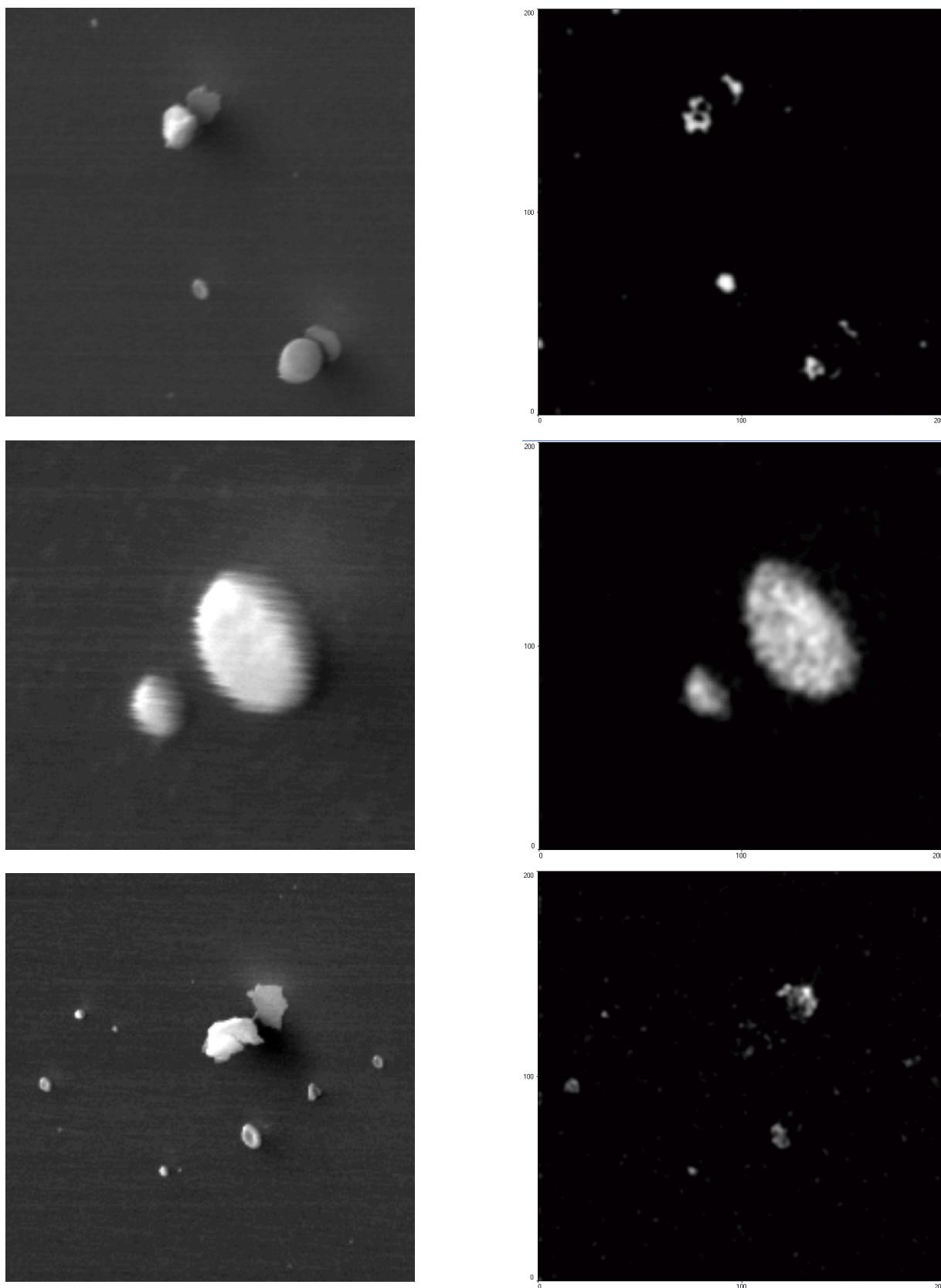


Рис. 54. РЭМ-изображения (слева) и соответствующие им СОМ-изображения в линии MNN Co (справа), полученные после травления до глубины 54,3 нм

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время диаметр электронных пучков современных растровых электронных микроскопов приблизился к 1 нм, и стало возможным проведение локального анализа с нанометровым пространственным разрешением. При этом физические, технические и практические основы экспериментальных методов электронной спектроскопии претерпели существенные изменения. Материал, накопленный и обобщенный в данном учебно-методическом пособии, актуален и способствует закреплению знаний и навыков научной работы при применении растровой электронной микроскопии и локальной электронной оже-спектроскопии.

Авторы пособия искренне надеются, что студенты старших курсов, слушающие дисциплину "Методы диагностики и анализа микро- и наносистем", с использованием этого методического материала приобретут необходимые навыки и опыт работы на современном научно-исследовательском оборудовании при использовании математических средств анализа получаемых спектральных данных.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите основные методы электронной спектроскопии, дайте их сравнительную характеристику.
2. Сущность эффекта Оже. ЭОС как метод элементного анализа.
3. Почему в атомах Н и Не оже-электроны возникать не могут?
4. Глубина выхода оже-электронов.
5. Чем обусловлена тонкая структура оже-спектров?
6. В чем заключаются особенности метода оже-спектроскопии в сравнении с другими методами спектроскопии, используемыми для диагностики состава полупроводников?
7. Чем обусловлен химический сдвиг в кинетической энергии оже-электрона?
8. Чем определяется латеральное разрешение в методе РЭМ?
9. Какие процессы происходят в материале пробы при взаимодействии с электронным пучком?
10. Механизм формирования контраста в РЭМ. Виды контрастов.
11. Метод сканирующей оже-микроскопии. Режимы СОМ.
12. Трудности применения СОМ для анализа поверхности материалов с низкой проводимостью.
13. Интегральный и дифференцированный энергетические спектры оже-электронов.
14. Типы анализаторов энергий электронов применяющиеся в ЭОС.
15. Детекторы электронов.
16. Зачем используется ионное распыление поверхности образца при анализе состава твердых тел методом СОМ?
17. Получение карты распределения элементов по поверхности.
18. Методы количественного анализа в электронной оже-спектроскопии.

19. Какие методы численного анализа экспериментальных данных используются при обработке оже-спектров и РЭМ/СОМ-изображений?

20. Поясните задание и методику эксперимента.

ЗАДАНИЯ

1. Получить образец, который имеет на своей поверхности рельефные особенности или неоднородности по составу на субмикронном уровне для исследований методом СОМ.
2. Снять оже-спектр в полном диапазоне энергий анализатора ЕАС-2000 (40 – 1500 эВ), в обзорном режиме, при расфокусированном пучке. Определить состав поверхности.
3. Получить сфокусированное РЭМ-изображение поверхности образца при максимально возможном уровне увеличения.
4. Получить карты распределения элементов по поверхности образца при увеличениях $\times 1000$, $\times 10000$ и $\times 100000$.
5. Снять оже-спектры в интересующих точках поверхности с высоким разрешением по энергии в узкой спектральной области пиков ранее обнаруженных элементов.
6. С помощью ионного травления удалить слой адсорбента с поверхности образца. Для точного определения момента его удаления используется регистрация линии углерода в перерывах процесса травления.
7. После удаления слоя адсорбента повторить операции, описанные в пунктах 2, 3, 4 и 5.
8. Произвести послойный анализ выбранных точек, - критерием конечной точки для послойного анализа служит получение сигнала от подложки.
9. После получения аналитического сигнала от подложки повторить операции, описанные в пунктах 2, 3, 4 и 5.
10. Произвести обработку спектров с помощью программ Wspectra и "Presenter" (Фильтрация, сглаживание, вычитание фона, дифференцирование).
11. Сравнить полученные спектры с эталонными спектрами из атласов.

12. Рассчитать концентрации элементов для исследованных точек с помощью градуировочной характеристики и по факторам относительной чувствительности.

13. Построить профили распределения концентрации элементов по глубине для выбранных точек. Сравнить результаты.

14. Обработать полученные РЭМ- и СОМ-изображения в программе SPMLab. Объяснить полученные результаты.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Методические рекомендации

Перед тем, как приступить к выполнению работы, следует изучить технические описания и руководства пользователя следующих элементов экспериментальной установки [¹¹] и программного обеспечения:

1. Сверхвысоковакуумной системы Multiprobe RM;
2. Полусферического электронного энергоанализатора EA 125;
3. Блока управления полусферического электронного энергоанализатора EA 125 EAC 2000;
4. Растровой электронной колонны FEI EFC;
5. Ионной пушки ISE -10;
6. Программы управления оже-спектрометром Wspectra;
7. Программы обработки и анализа оже-спектров "Presenter";
8. Программы обработки и анализа АСМ-изображений SPMLab.

Ниже приведены рекомендуемые параметры эксперимента.

1. *Полусферический энергоанализатор EA-125.* Входные и выходные щели 6×12 мм и 5×11 мм, соответственно, режим – CPE, $E_p=10$ эВ, увеличение 2х.
2. *Растровая электронная колонна FEI EFC.* Ток нити накала - 2.469 А, ускоряющее напряжение 25 кВ, напряжение suppressor -300 В, ток экстрактора 220 мкА, ток электронного зонда 20 нА, напряжение lens 2 ~ 13 кВ. Выставить увеличение ×100 и постепенно, чередуя циклы фокусирования изображения и поднятия увеличения, добиться максимального увеличения ×100000 и сфокусированного изображения поверхности образца.
3. *Ионная пушка ISE-10.* Перед ионным травлением образца необходимо отключить ионный и титановый сублимационный насосы, так как в условиях вакуума $\sim 10^{-6}$ Торр их работа недопустима. Включить турбомолекулярный насос. Открыть клапан-натекатель на ионной пушке, установить давление Ar в аналитической камере в

режиме дифференциальной откачки $3,5 \cdot 10^{-6}$ Торр. Ускоряющее напряжение 1 кВ, ток эмиссии 10 мА, ток пучка 5,5 мкА, напряжение фокусирующего электрода 845 В, напряжение экстрактора 200 В. При указанных параметрах диаметр ионного пучка составляет 17 мм (режим широкого пучка), неоднородность ионного тока по сечению пучка – не более 5%, скорость травления $\text{SiO}_2 \approx 25$ нм/ч.

4. Параметры развертки спектра: в режиме обзора шаг по оси энергий $\Delta E = 1$ эВ, время накопления данных в одной точке спектра (Dwell) = 1 с; в режиме высокого разрешения шаг по оси энергий $\Delta E = 0.1$ эВ, Dwell = 5 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Форматы спектральных данных

Производители аналитического оборудования зачастую сами разрабатывают программное обеспечение как для его работы, так и для обработки экспериментальных данных. В большинстве случаев ПО предназначено для работы в среде операционных системах MS Windows. При этом программы от разных производителей используют свои внутренние форматы данных. Например, ПО SPECTRA производства Omicron Nanotechnology GmbH использует формат данных, представленный в текстовом файле с расширением в виде чисел с номером эксперимента. В текстовом файле указаны основные параметры эксперимента, начало спектрального региона, его конец, шаг и столбец значений интенсивности (Рис. П.1.).

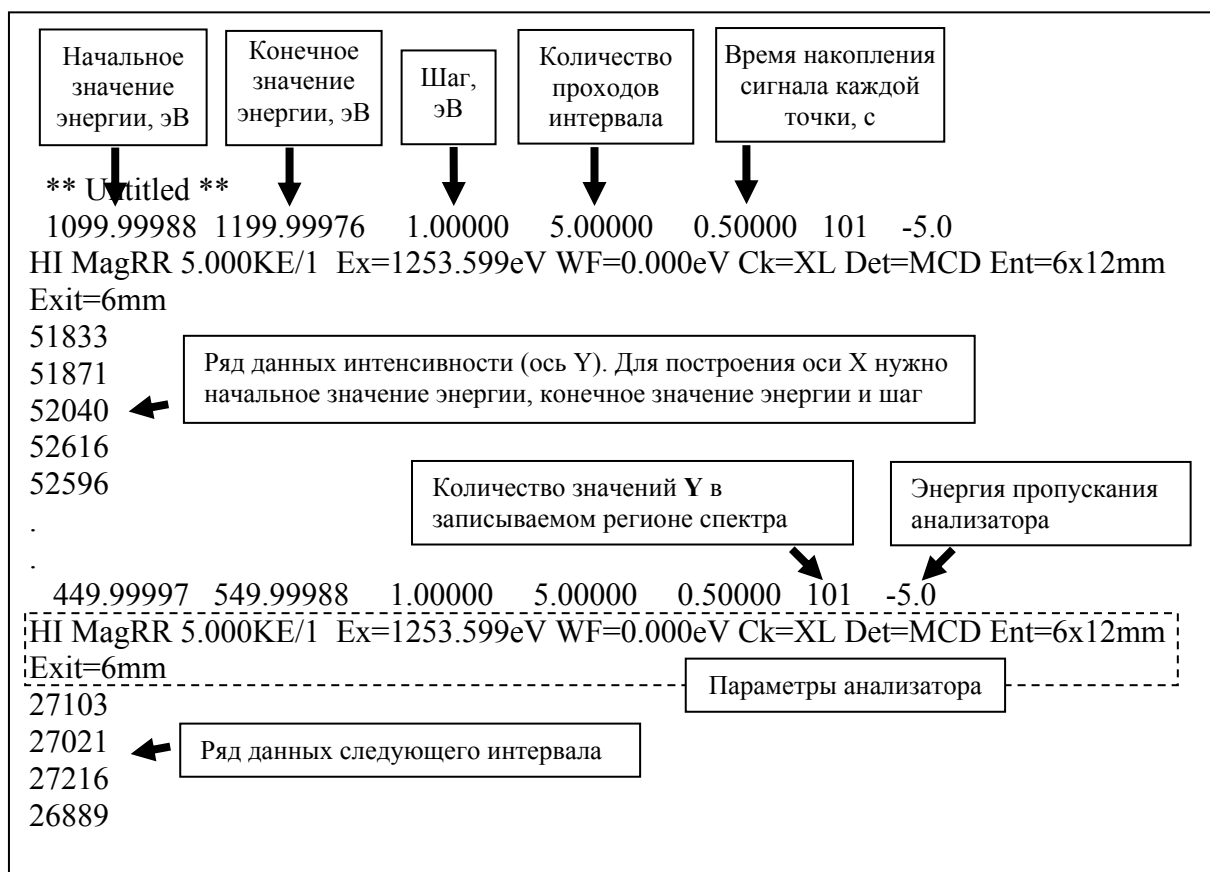


Рис. П1. Описание формата данных, получаемых в эксперименте с использованием спектрометрического оборудования Multiprobe RM и ПО к нему

Стороннее программное обеспечение (например, CasaXPS, Spectral Data Processor), которое зачастую оказывается значительно удобнее и функциональнее того, что поставляется вместе с прибором, не может работать с таким видом записи экспериментальных данных. Однако, разработаны единые стандарты формата спектральных данных для методов ЭОС и РФЭС. Таким форматом является VAMAS (расширение *.VMS, www.vamas.org), в создании которого принимала участие Национальная физическая лаборатория (National Physical Laboratory, NPL, Великобритания). Файлы с данным расширением в настоящее время поддерживаются большинством программ обработки спектральных данных и современным программным обеспечением самих производителей приборов.

Формат VAMAS имеет более разветвленную иерархичную структуру, которая содержит больше информации не только о проведенном эксперименте и его параметрах, но и организации, персонале, проводившем работу и пр. Так, если в файлах программы SPECTRA приводится 15 позиций параметров в заголовке, то в файлах *.VMS их количество составляет уже 68.

При работе со старыми версиями ПО, не поддерживающими конвертацию в формат VAMAS, информация из файлов может быть перенесена в файлы формата VAMAS путем самостоятельного написания простейших тестовых конвертеров, поскольку оба формата являются "открытыми".

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Требования техники безопасности

1. Эксплуатация сверхвысоковакуумного комплекса Omicron Multiprobe RM проводится в соответствии с ПТЭ и ПТБ электроустановок потребителей напряжения свыше 1000 В.

2. Студентам не разрешается включать и выключать электроприборы, без разрешения ответственного за проведение лабораторной работы.

3. Студенты, выполняющие лабораторную работу, не имеют права приступать к полученной работе без предварительного инструктажа по правилам ее безопасного выполнения.

4. Ускоряющее напряжение электронной пушки ЕКФ 300 и ионной пушки ISE-10 составляет до 5 кВ, а растровой электронной колонны до 25 кВ. Студентам запрещается производить какие-либо действия с кабелями, связывающими блоки питания с электронными и ионной пушками.

5. При обнаружении дефектов в изоляции проводов, неисправностей пускателей, рубильников, штепселей, розеток, вилок и др., а также заземления следует немедленно сообщить ответственному за проведение лабораторной работы. Все неисправности электроприборов, электроарматуры, электросети и прочего электрооборудования должны устраняться только сотрудником, имеющим допуск к подобным работам.

6. Перед началом работы студентам необходимо изучить вакуумную систему и систему напуска газов (аргона, азота) в вакуумный объем, а также пройти проверку знаний по работе с сосудами под давлением. Напуск аргона для травления осуществляется медленно с постоянным контролем давления в камере. Давление аргона в вакуумном объеме не должно превышать $5 \cdot 10^{-6}$ Торр. Студентам запрещается работа с газами без разрешения лаборанта ввиду того, что возможен выход из строя ионных вакууметров и ионно-геттерного насоса при большом давлении в вакуумном объеме.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Леденцов, Н.Н. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры Обзор / Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Щукин [и др.] // ФТП. – 1998. – Т.32, №4. – С.385-410.
- 2 Вудраф, Д. Современные методы исследования поверхности / Д. Вудраф, Т.Делчар [пер. с англ. Е.Ф. Шека под ред. В.И. Раховского] // М.: Мир, 1989.
- 3 Auger, P. Sur l'effet photoélectrique composé / P. Auger // Journ. Phys. Radium – 1925. – Vol.6, №6. – P.205.
- 4 Розанов, Л.Н. Вакуумная техника / Л.Н. Розанов // М.: Советское радио, 1982.
- 5 Бриггс, Д. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха [пер. с англ. под ред. В.И. Раховского и И.С. Реза] // М.: Мир, 1984.
- 6 Davis, L.E. Handbook of Auger Electron Spectroscopy. 2nd Edition / L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg et al. // Physical Electronic Industries (Eden Prairie), 1976.
- 7 Гоулдстейн, Дж. Практическая растровая электронная микроскопия / Под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица [пер. с англ. под ред. В.И. Петрова] // М.: Мир, 1978. – 656 с.
- 8 Гайкович, К.П. Деконволюция изображений в сканирующей оже-микроскопии и в сканирующей электронной микроскопии / К.П. Гайкович, В.Ф. Дряхлушин, Д.Е. Николичев // Нано- и микросист. техника. – 2005. - №5. - С.30.
- 9 Megliorato, M.A. Optimization of the optical emission of bilayers of quantum dots / M.A. Megliorato, P. Navaretti, D.J. Norris et al // Microscopy of Semiconducting Materials: Proc.Int.Conf. Cambridge, UK, March 31 – April 5. 2003. - P. 99-102
- 10 Lang, C. Alloyed Ge(Si)/Si(001) islands: The composition profile and shape transformation / C. Lang, D. J. H. Cockayne, D. Nguyen-Mahn et al // Phys. Rev. B. -2005. – Vol. 72, N. 15, - P. 155328
- 11 Техническое описание сверхвысоковакуумного комплекса Omicron Multiprobe RM.