

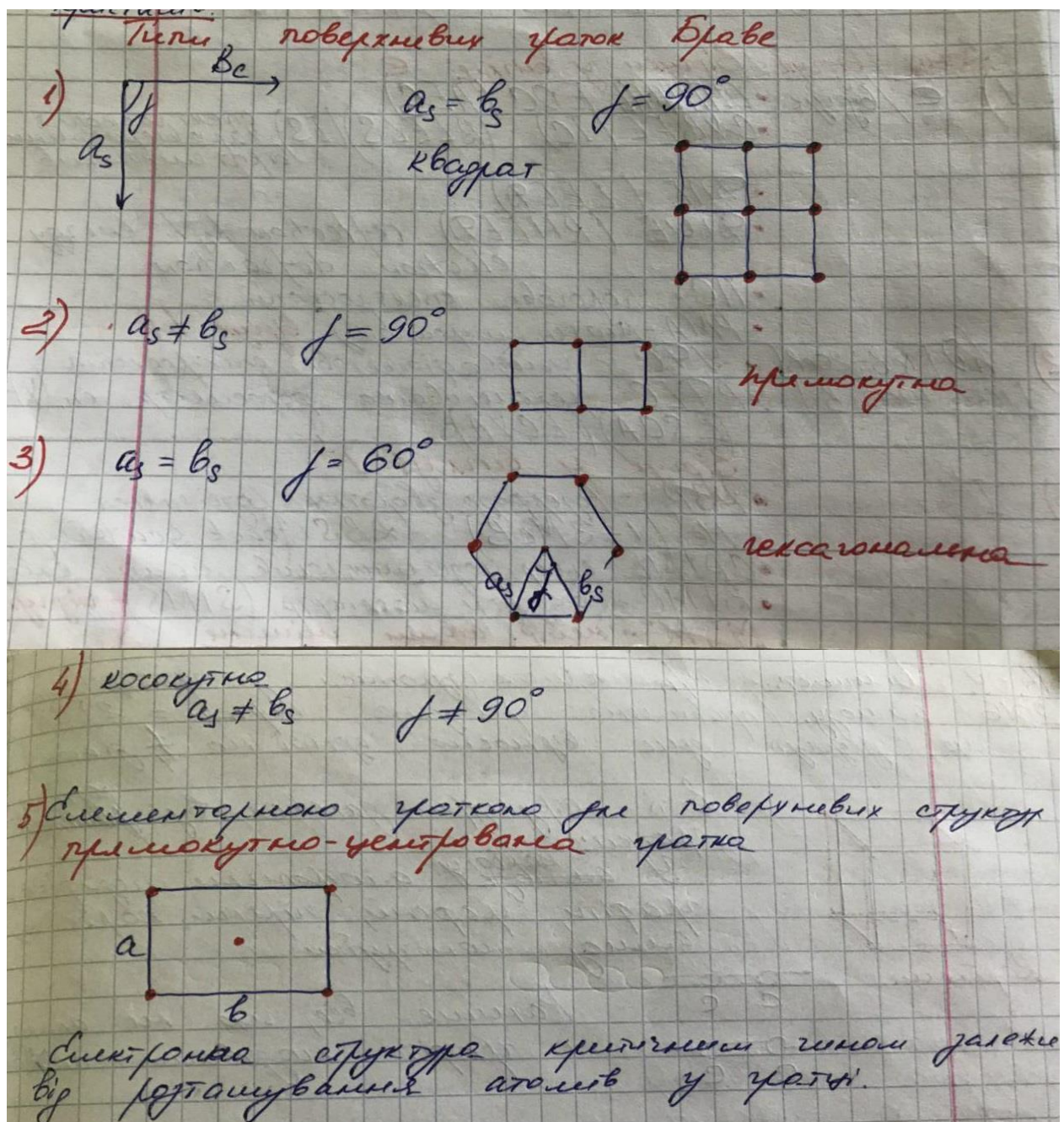
Роль поверхні в сучасних технологіях. Отримання атомно-чистих поверхонь.

Поверхня – двовимірний дефект.

Поверхня – структура, яка в процесі механічної взаємодії зазнає пружних та непружних деформацій.

Поверхня – область між першим поверхневим шаром до 10 моношарів у глибину. Саме в цій області відбуваються геометричні і хімічні зміни природи поверхні ($\sim 1,5 - 2$ нм).

Є 14 типів кристалічних ґраток для об'ємних кристалів.



Суттєві параметри з точки зору методів діагностики поверхні:

- 1) Морфологія поверхні – рельєф.
- 2) Електронна структура поверхні.
- 3) Хімічний склад (що присутнє на поверхні, хімічний склад, локальна стехіометрія і по глибині, хімічні сполуки/зв'язки)
- 4) Кристалічна структура.

Локальність визначається діаметром зонда, що використовується. Для електронного зонду $d = 0,1$ мкм.

- 5) Гомогенність речовини по глибині.

Для дослідження будь-якої поверхні потрібно створити ідеально чисту поверхню та вміти підтримувати цю чистоту протягом тривалого часу.

Методи очищення поверхні:

• Нагрівання.

Ймовірність десорбції зі зростанням температури зростатиме, однак для певних елементів, таких як Ge температура десорбції вища, ніж температура плавлення. Метод підходить для W і Mo. Графітові тигелі дозволяють нагрівати до $T = 4000^{\circ}\text{C}$. На поверхні металу відбувається сегрегація (розділення) домішки. Оскільки всі домішки сконцентровані на дефектах, а сама поверхня і є дефектом, то домішки виходитимуть з поверхні.

Вимоги методу:

- в об'ємі немає великої концентрації домішок.
- Шар домішок має мати меншу температуру десорбції, ніж $T_{\text{пл}}$

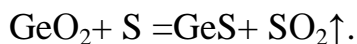
Недоліки:

- Не є універсальним;
- Енерго- і часозатратний.

• Хімічно-термчний

Щоб очистити W від C, потрібно додати O_2 . У результаті хім. Реакція утвориться двоокис вуглецю $\text{CO}_2 \uparrow$.

Таким ж методом очищують поверхню Ge. GeO_2 має більшу температуру дифузії $T_{\text{диф}}(\text{Ge})$, ніж $T_{\text{пл}}(\text{Ge})$, тому до сполуки додають S.



- ***Бомбардування швидкими іонами***

Внаслідок катодного розпорошення шар забруднень відлітає і отримуємо чисту поверхню. Опісля, потрібно робити відпал, щоб відновити кристалічну структуру, оскільки після бомбардування інертними газами поверхня аморфізується.

Недолік:

Коефіцієнт розпорошення $Y_{\text{Ga}}/Y_{\text{As}}=1/6-1/7$. При бомбардуванні за рахунок різних коефіцієнтів розпорошення, буде накопичуватись Ga, а As відлітатиме, отже порушується стехіометрія.

Відновити стехіометрію можна високотемпературним нагрівом, методом газофазної або променевої епітаксії.

- ***Руйнування***

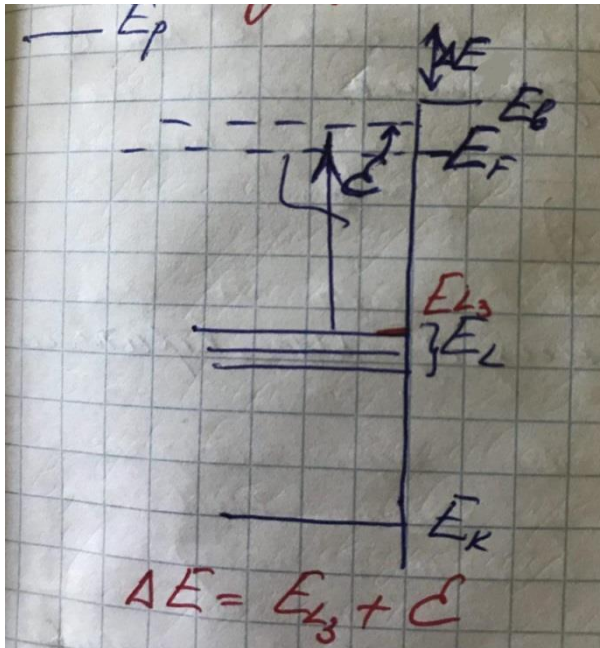
В момент руйнування поверхня не є ідеальною. Крихкість зумовлена електронною структурою. У н/п за рахунок ковалентного неполярного зв'язку, який є напрямленим, будь-яка зміна відстані призводить до розриву зв'язку.

Недолік:

- Зразок невеликих розмірів;
- Груба морфологія;

Щоб зберігати поверхню чистою, потрібно помітити зразок у вакуум

Іонізаційна спектроскопія. Механізми формування іонізаційних ліній у вторинно-емісійних спектрах.



Нехай є електрон з енергією E_p ($E_p > E_v$) внутрішнього рівня. $E_p \gg E_L, E_k$

При взаємодії первинних електронів з внутрішнім рівнем L Відбувається процес викиду електрона, наприклад, з рівня $L3$ до рівня E_F .

є- положення, найближчого максимуму вільних станів до енергії E_F . Він буде збуджувати плазмові коливання. У такому процесі бере участь 2 рівні, і це з точки зору інтерпретації форми

ліній та їх енергетичного положення краще. Форма іонізаційних ліній втзначається спектром вільних станів поблизу рівня E_F .

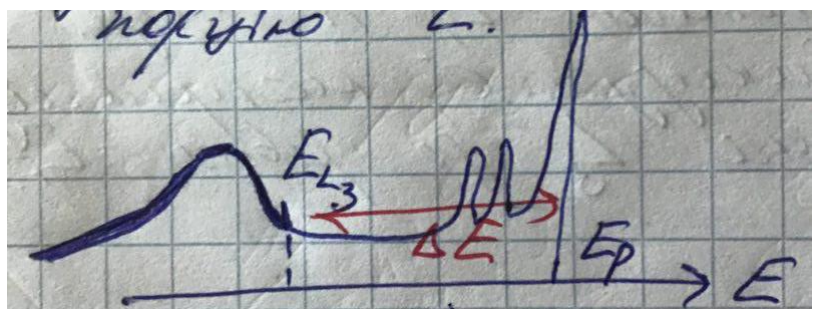
Особливості:

- Кінетична енергія лінії залежить від первинної енергії та електронної структури внутрішніх рівнів.
- Енергія не залежить від потенціалу поверхні
- Спектроскопія має екстремальну поверхнево-високу чутливість
- Дозволяє вивчати густину вільних електронних станів
- Інтерпретація спектрів простіша, ніж у Оже спектроскопії.

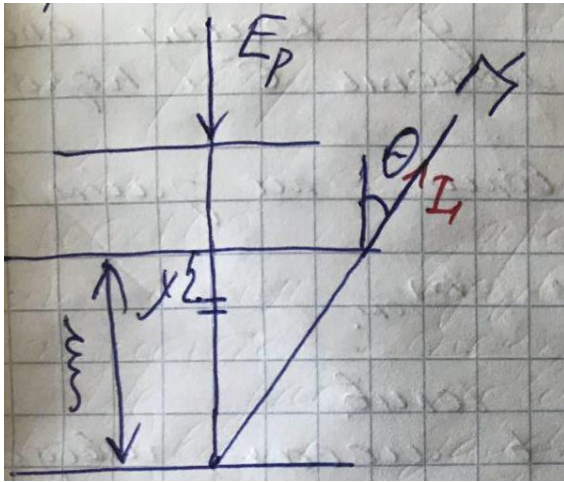
Вираз для коефіцієнта пружнього розсіяння

$$r(E_p) = \sigma_n(E_p) N \lambda_0 \frac{1}{\cos \theta + 1}$$

Щоб зафіксувати лінію первинних електронів, що втратили певну порцію енергії розглянемо:



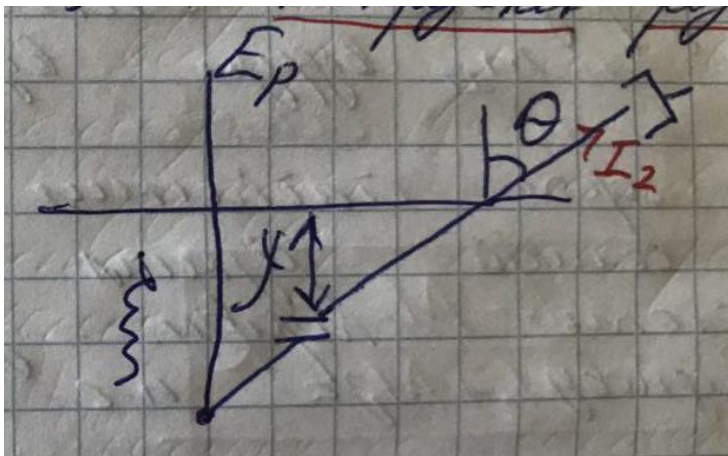
- 1) процес збудження внутрішнього рівня – непружне розсіяння
- 2) додаткове пружне розсіяння для виходу назовні



Пучок з енергією E_p падає поверхню і на своєму шляху на певній глибині χ він втрачає енергію. Далі він рухається з енергією $E_p - \Delta E$. На глибині ξ він розсіюється пружньо в апертуру нашого аналізатора.

Або непружне розсіяння:

Електрон з енергією E_p має без втрат енергії пройти шлях ξ .



I_1, I_2 – іонізаційний струм

$$dI_1 =$$

$$= I_p \exp\left(-\frac{\chi}{\lambda_0 E_p}\right) \sigma_d N_1 \exp\left(-\frac{\xi - \chi}{\lambda_0 (E_p - \Delta E)}\right) \sigma_e N_2 \exp\left(-\frac{\xi}{\lambda_0 (E_p - \Delta E) \cos \theta}\right) d\xi d\chi d\Omega$$

N – к-сть розсіюючих центрів, σ_d – переріз збудж. Внутрішнього рівня пов'язаного з переходом на рівень вище E_F . Далі прямолінійний рух до ξ , де відбувається пружне розсіяння, σ_e – переріз пружнього розсіяння, N_2 загальна к-сть центрів, де відбувається пружне розсіяння, N_1 – к-сть атомів певного сорту, $d\Omega$ – тілесний кут збору аналізатора.

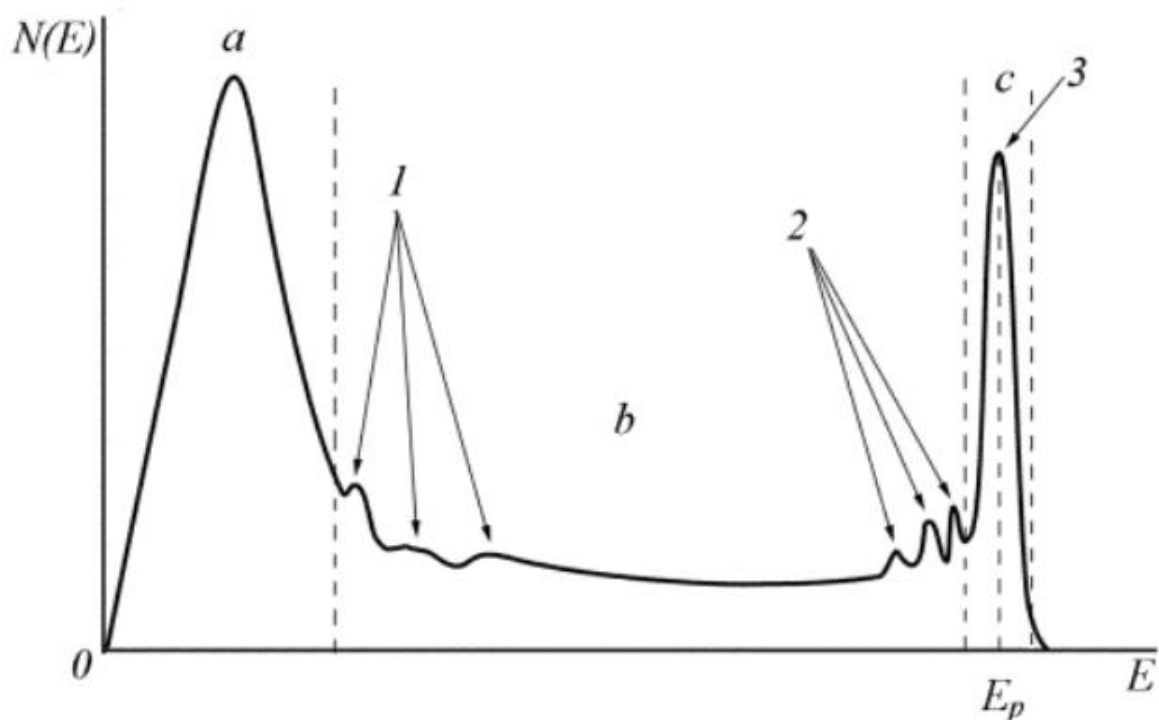
Ефективна довжина вільного пробігу

$$\frac{1}{\lambda_{\text{еф}}} = \frac{1}{\lambda_0(E_p)} + \frac{1}{\lambda_0(E_p - \Delta E)}$$

Електронна оже-спектроскопія. Фізичні основи методу. Чи залежить кінетична енергія оже-електрона від енергії первинного пучка?

Метод електронної оже-спектроскопії (ЕОС) заснований на явищі емісії електронів Оже при збудженні внутрішніх електронних рівнів первинним електронним пучком.

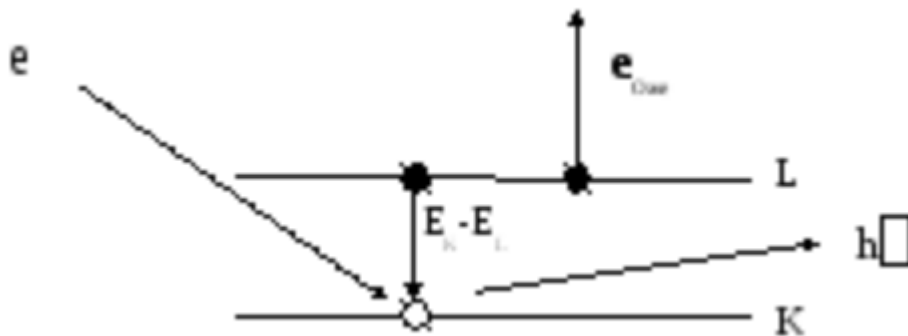
У твердому тілі під дією первинних електронів достатніх енергій відбувається процес пружного розсіювання електронів на потенціалі електронних оболонок атомів (область С на рис.1).



Електрони, які покинули тверде тіло після одного або декількох актів пружного розсіювання, мають ту ж енергію, що і первинні електрони, що відповідає вузькому піку 3 на рис.1. Група максимумів 2, розташована поблизу піку пружно відбитих електронів, відповідає первинним електронам, які пережили дискретні втрати енергії при взаємодії з поверхнею (*піки характеристичних втрат енергії*). Частина енергії первинних електронів може бути передана в результаті непружного розсіювання електронів внутрішніх оболонок атомів, в результаті чого останні, разом з неупружньорозсіяними первинними електронами можуть емітуватися з поверхні твердого тіла. Ці електрони називають істинно вторинними, так як,

в основному, вони вибиті з твердого тіла пучком первинних електронів, їх кількість в спектрі швидко падає з ростом енергії (область *a* на спектрі, енергія менше 50 eV).

Новоутворена за рахунок непружного зіткнення вакансія на внутрішній оболонці (K, L, M ...) атома через короткий час ($t \sim 10^{-16}$ с) заповнюється електроном одного з верхніх рівнів (рис.2.). При цьому виділяється



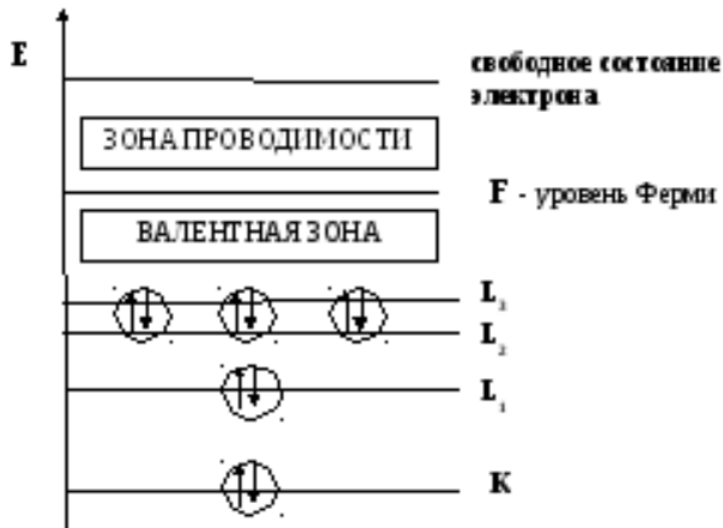
надлишкова енергія (наприклад, $(E_K - E_L)$). Якщо ця енергія виділяється у вигляді фотона, то такий перехід супроводжується

флюоресцентним випромінюванням (радіаційний перехід). Якщо енергія, що вивільняється передається електрону з цієї ж або вищої оболонки, то цей електрон, маючи достатню енергію, вийде з твердого тіла (безвипромінювальний або оже-перехід). Цей ефект був відкритий в 1925 році П'єром Оже (P.Auger), який працював з рентгенівськими променями.

Таким чином, процес заповнення вакансії за рахунок електронних переходів між внутрішніми оболонками атома з передачею надлишку енергії третьому електрону називається **ефектом Оже**, а електрони, що емітують - **Оже-електронами**. Оже-електрони мають дискретний енергетичний спектр, лінії якого утворюють серії та групи. В спектрі вторинних електронів їм відповідають слабо виражені максимуми на безструктурному тлі (область *b*, піки 1).

Окремим випадком Оже-ефекту є перехід Костера-Кронінга. Це Оже-процес, що включає створення в кінцевому стані дірки в тій же оболонці, де знаходиться і початкова вакансія. Такі переходи відбуваються з великою швидкістю і дуже ймовірні.

Зазвичай Оже-переходи позначаються наступним чином. Першим записується спочатку іонізований рівень, потім рівень, з якого відбувся перехід на вакансію, що з'явилася. І, нарешті, записується рівень, з якого відбувається випуск електрона Оже (рис.3.). Можливі 6 переходів типу KLL: KL1L1, KL1L2, KL1L3, KL2L2, KL2L3, KL3L3. Перехід Костера-Кронінга - L1L2X, наприклад, де X - будь-який досить низький енергетичний



рівень. Для реалізації оже процесу потрібні, як мінімум, два рівня і три електрона. Тому в атомах водню і гелію електрони Оже не виникають. Також не можуть бути джерелами оже-електронів ізолювані атоми літію, що мають на зовнішній оболонці

один електрон. Тому можливі лише переходи KVV за участю валентних електронів, так як в твердому тілі електрони узагальнені. Електрони Оже літію спостерігалися в різних з'єднаннях, що містять атоми літію.

Кінетична енергія Оже-електрона, що відповідає лінії KL1L2 елемента з атомним номером Z , приблизно може бути представлена у вигляді:

$$E_o = E_K - E_L - E_{L\Pi}^* \quad (1)$$

де E_K і E_L , - енергія зв'язку K і L- оболонок нейтрального атома;

$E_{L\Pi}^*$ - енергія зв'язку електрона в L- оболонці іона, що має одну вакансію в L - оболонці.

Енергія зв'язку даної оболонки в йоні, що має одnodіркову конфігурацію, дещо більша, ніж відповідного йому атома.

$$E^* = E_L (Z + DZ) \quad (2)$$

де $E_L (Z + DZ)$ - енергія зв'язку електрона в L-оболонці, що знаходиться в межах значень для атомів з атомними номерами Z і $Z + 1$, де $0 < DZ < 1$.

Наприклад, E_L^* для Z в районі 80 має значення $DZ = 0,55$.

Більш детальний розгляд оже-енергії вимагає знання зв'язку, що існує між двома незаповненими оболонками в кінцевому стані.

З наведеної моделі виходить, що кінетична енергія цього електрона залежить від різниці потенціальних енергій початкового (рівень K), проміжного (L1) і кінцевого стану (L2), тому спектр енергії таких електронів буде типовий для атомів кожного хімічного елемента. Користуючись даними про атомні рівні різних елементів, можна розрахувати очікувані величини енергії Оже-електронів для кожного сорту атомів.

У важких атомах Кінетична енергія Оже електрона може бути описана емпіричною формулою:

$$E_{kin} = E_k - \frac{[E_{L2}(z) + E_{L2}(z + 1)]}{2} - \frac{[E_{L3}(z) + E_{L3}(z + 1)]}{2} - e\phi$$

E_{zv} буде зростати зі збільшенням ступеня іонізації атома.

Пікам Оже можуть бути приписані певні енергії, а за ними визначена відповідна хімічна природа атомів лише в тому випадку, якщо Оже-електрони виходять з поверхневого шару без значної втрати енергії в результаті непружного розсіювання. Оже-електрони, які зазнали перед виходом в вакуум неупружних зіткнень, дадуть просто вклад в енергетичний розподіл вторинних електронів, тому вони можуть "розмазати" пік в низькоенергетичну зону.

Таким чином, в основі методу ЕОС лежать такі процеси, як іонізація внутрішніх атомних рівнів первинним електронним пучком, безвипромінювальний Оже-перехід і вихід Оже-електронів у вакуум, де він реєструється за допомогою електронного спектрометра.

Також, як і при збудженні електронним пучком, Оже-електрони можуть випускатися і в тому випадку, коли вакансія на внутрішній електронній оболонці атома створюється під дією прискорених іонів або за рахунок поглинання рентгенівського кванта з виходом фотоелектрона. Ці методи називаються Оже-спектроскопією з іонним або рентгенівським збудженням відповідно.

Переваги ЕОС:

- Найбільш чутливий з методів дослідження поверхні;
- Кількісний аналіз;
- Простий, бо не потребує енергоаналізаторів з велетенською роздільною здатністю.
- «неруйнівний» для елементів з металевим або ковалентним зв'язком, але у випадку іонного зв'язку є надзвичайно руйнівним.

Недоліки:

- Не підходить для визначення складу діелектриків, бо діелектрик заряджатиметься електронним зондом;
- Частково руйнівний.

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія. Фізичні основи методу. Відновлення енергій зв'язку електронів за спектрами РФЕС.

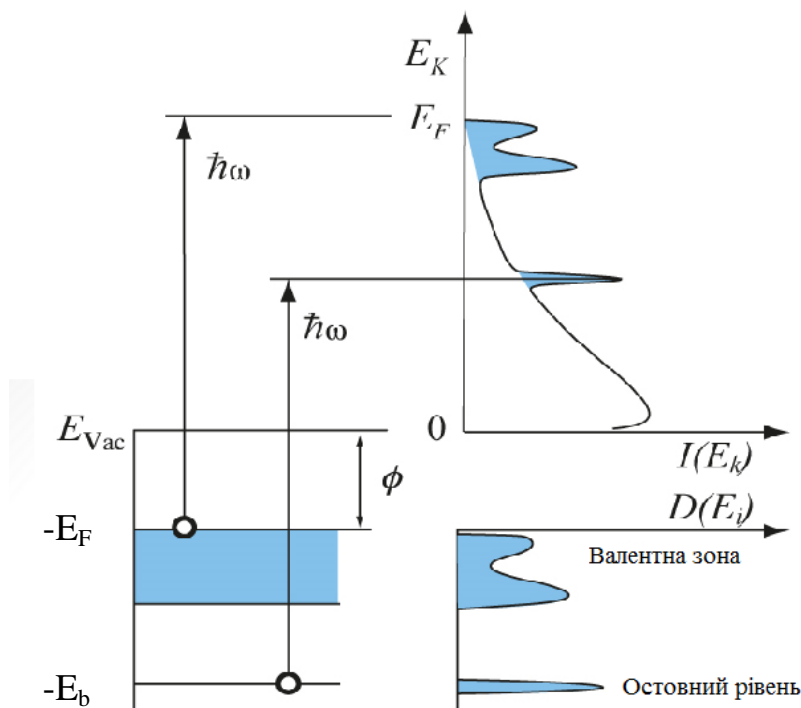
Фотоелектронна спектроскопія (ФЕС) – це найбільш широко використовуваний метод для вивчення електронної структури заповнених станів на поверхні та в приповерхневій області. Фізичною основою методу є фотоефект, у якому електрон, що знаходився у стані з енергією зв'язку E_b , поглинає фотон з енергією $\hbar\omega$ та покидає тверде тіло з кінетичною енергією:

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_b \quad (1)$$

Енергии связи отсчитываются от условного уровня. При фотоэмиссии из газовой фазы энергии связи измеряются по отношению к вакуумному уровню. При изучении твердых тел в качестве уровня отсчета используется уровень Ферми, но в таком случае формула (1) имеет вид:

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_b^F - \phi \quad (2)$$

где $\phi = E_{vacuum} - E_{fermi}$ – работа выхода материала, E_b^F – энергия связи, отсчитываемая от уровня Ферми.



Залежно від енергії фотонів фотоелектронна спектроскопія умовно поділяється на два типи:

1. РФЕС (рентгенівська фотоелектронна спектроскопія), в якій використовується рентгенівське випромінювання з енергією квантів у

діапазоні 100 еВ – 10 кеВ (це відповідає довжинам хвиль 100 – 1 ангстрем). Використовується для дослідження глибоких остовних рівнів.

- УФЕС (ультрафіолетова електронна спектроскопія), в якій використовуються фотони ультрафіолетового спектрального діапазону 10-50 еВ (відповідні довжини хвиль 1000-250 ангстрем). Використовується для дослідження валентної зони.

На спектрах РФЕС присутні гострі піки, що відповідають енергіям зв'язку певних рівнів. Окрім цього присутні різні особливості, такі як фоно непружних електронів, піки плазмонних втрат тощо. Окрім цього фотони збуджують електрони не тільки з глибоких остовних рівнів, а і з валентної зони, проте інтенсивність останніх слабка через те, що переріз фотоелектричного збудження неглибоких рівні дуже малий для значень енергій квантів у РФЕС. Імовірність фотоemisії максимальна тоді, коли енергія фотонів близька до порогу іонізації. Саме тому РФЕС – це метод дослідження в основному глибоких остовних рівнів.

Остовні рівні проявляються у вигляді гострих піків, положення яких визначається енергією зв'язку електронів, що є характеристикою даного елементи. Тобто наявність певного піку свідчить про знаходження у поверхневій області певного елементу. Тому РФЕС містить інформацію про хімічний склад поверхні. Якісно можна визначити, які елементи присутні, порівнюючи енергії піків на експериментальному спектрі з відомими значеннями енергій зв'язку у елементах.

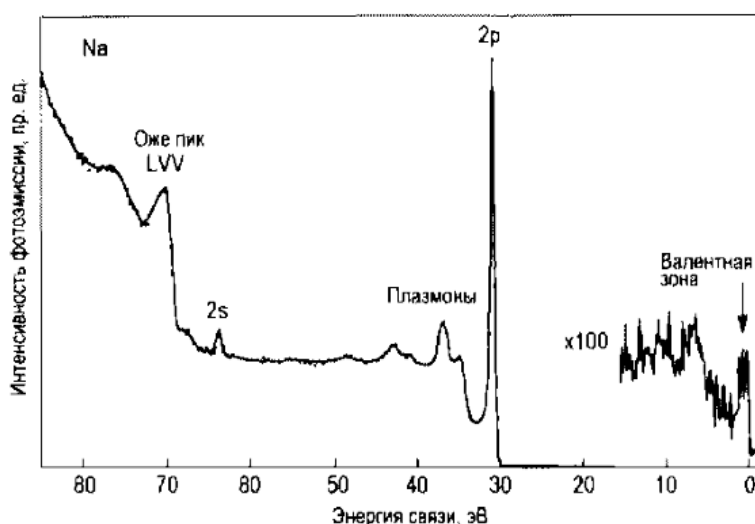


Рис. 4.20. Спектр РФЭС образца Na, возбужденного синхротронным излучением с энергией фотонов 100 эВ. Указаны также оже-пики и пики плазменных потерь. Отметим очень слабую интенсивность пиков фотоэлектронів из валентной зоны в диапазоне энергий связи от 0 до примерно 3 эВ [4.15]

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія. Хімічні зсуви енергії зв'язку основних рівнів.

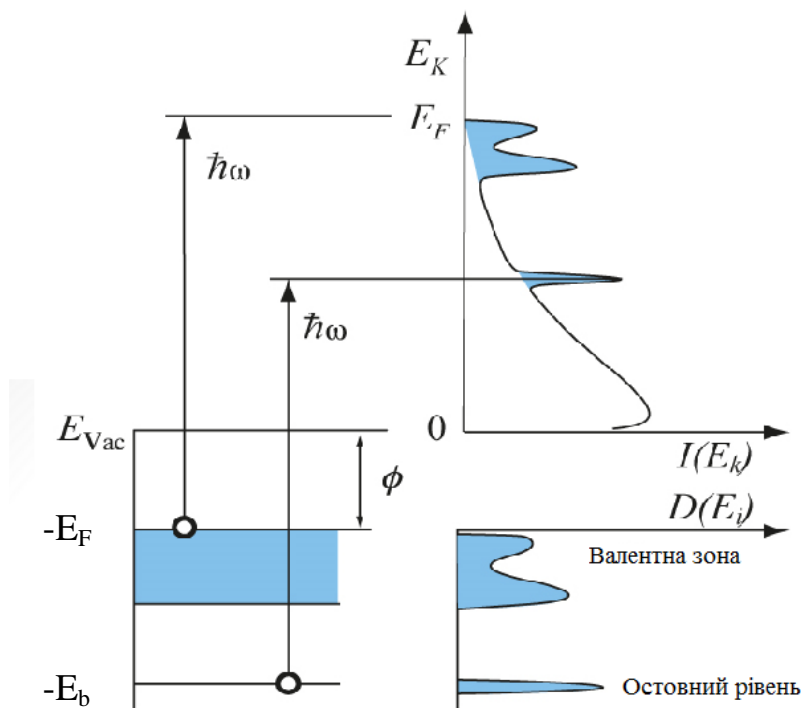
Фотоелектронна спектроскопія (ФЕС) – це найбільш широко використовуваний метод для вивчення електронної структури заповнених станів на поверхні та в приповерхневій області. Фізичною основою методу є фотоефект, у якому електрон, що знаходився у стані з енергією зв'язку E_b , поглинає фотон з енергією $\hbar\omega$ та покидає тверде тіло з кінетичною енергією:

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_b \quad (1)$$

Енергии связи отсчитываются от условного уровня. При фотоэмиссии из газовой фазы энергии связи измеряются по отношению к вакуумному уровню. При изучении твердых тел в качестве уровня отсчета используется уровень Ферми, но в таком случае формула (1) имеет вид:

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_b^F - \phi \quad (2)$$

где $\phi = E_{vacuum} - E_{fermi}$ – работа выхода материала, E_b^F – энергия связи, отсчитываемая от уровня Ферми.



Залежно від енергії фотонів фотоелектронна спектроскопія умовно поділяється на два типи:

1. РФЕС (рентгенівська фотоелектронна спектроскопія), в якій використовується рентгенівське випромінювання з енергією квантів у

діапазоні 100 еВ – 10 кеВ (це відповідає довжинам хвиль 100 – 1 ангстрем). Використовується для дослідження глибоких остовних рівнів.

- УФЕС (ультрафіолетова електронна спектроскопія), в якій використовуються фотони ультрафіолетового спектрального діапазону 10-50 еВ (відповідні довжини хвиль 1000-250 ангстрем). Використовується для дослідження валентної зони.

Використовуючи РФЕС з високою роздільною здатністю по енергії, можна вивчати тонку структуру остовних рівнів. Наприклад, на спектрах гарно видно спін-орбітальне розщеплення рівнів. Тоні виміри енергетичного положення остовного рівня для даного елемента показують, що положення рівня змінюється залежно від хімічного оточення атому. Ці зміщення називають хімічними зсувами. Їх типові значення лежать в діапазоні від 1 до 10 еВ. Природу хімічних зсувів можна пояснити наступним чином.

- Енергія зв'язку електрона даному рівні визначається балансом двох факторів: кулонівським притяганням електрона до ядра та екрануванням цього притягання іншими електронами атому.
- Утворення хімічного зв'язку включає у себе перенос заряду, в результаті чого зарядовий стан атому змінюється, а разом з ним змінюється енергія зв'язку електрона.
- Збільшення електронного заряду на даному атому збільшує електронне екранування, відповідно, призводить до ослаблення зв'язку електрона (відповідний пік зміщується у сторону менших енергій відносно рівня Фермі). І навпаки, якщо зменшується значення електронного заряду на даному атомі екранування слабне і збільшується енергія зв'язку (пік зміщується у сторону більш глибоких рівнів).

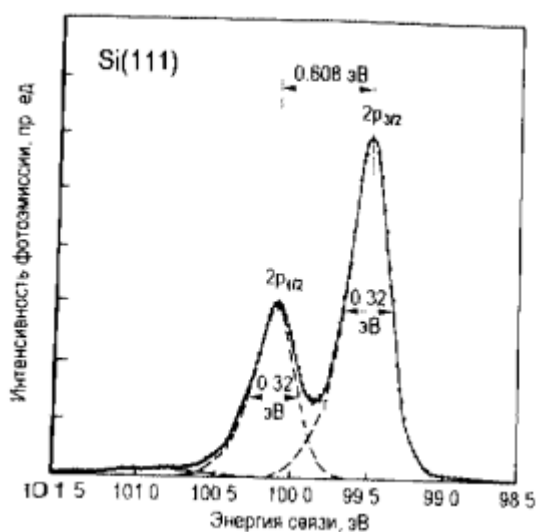
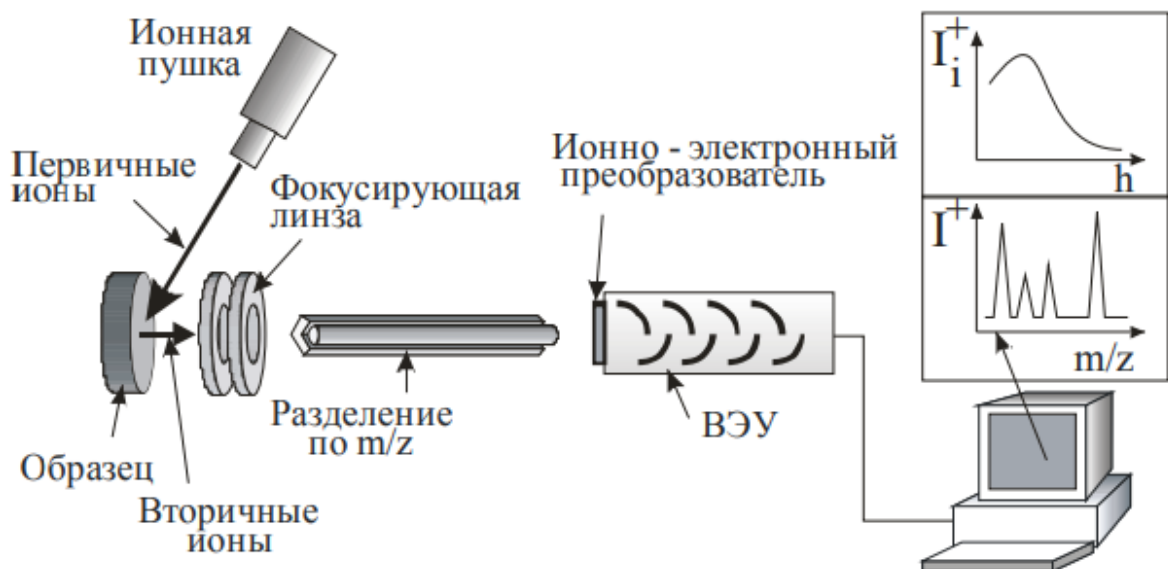


Рис. 4.22. Из-за спин-орбитального расщепления 2p уровня Si на спектре наблюдаются два связанных пика $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$. Величина расщепления, равная 0,608 эВ, и отношение интенсивностей $2p_{1/2}$ к $2p_{3/2}$, равное 1:2, – это свойства атома Si, которые практически не зависят от его химического окружения [4.17]

Вторинна іонно-іонна маспектроскопія. Фізичні основи методу.

ВІМС є одним з фізичних методів дослідження поверхні твердих тіл. Його принципова схема представлена на рис. Аналіз зразка проводиться в умовах високого вакууму. Зразок бомбардується пучком первинних іонів з енергією 0.1 - 100 кеВ. Стикаючись з поверхнею, первинні іони вибивають вторинні частки, частина з яких, зазвичай менше 5%, залишають поверхню в іонізованому стані. Ці іони фокусуються і потрапляють в мас-аналізатор, де вони поділяються відповідно до відношення їх маси до заряду. Далі вони потрапляють на детектор, який фіксує інтенсивність струму вторинних іонів і передає інформацію на ЕОМ.



Переваги ВІМС:

1. Аналізу можна піддавати будь-які тверді речовини без будь-якої спеціальної підготовки (метали і сплави, напівпровідники, діелектрики).
2. Реєструються всі елементи від водню до трансуранових.
3. Ідентифікація ізоотопів не вимагає додаткових зусиль.
4. Чутливість аналізу на сучасних приладах складає по концентрації $\sim 10^{12}$ - 10^{16} атомів домішки в 1 см^3 ($\sim 10^{-4}$ - $10^{-7} \%$), по витраті речовини $\sim 10^{-14}$ - 10^{-15} г ($\sim 10^{-6}$ моношару).
5. Можливість проводити пошаровий аналіз матеріалів з високою роздільною здатністю по глибині - близько 30 - 100 Å.

6. Ідентифікуються не тільки окремі елементи, але і їх хімічні сполуки.

Недоліки методу:

1. Труднощі точного кількісного визначення елементного складу зразка, пов'язана із залежністю ймовірності іонізації частинок від їх оточення.
2. Руйнівний вплив пучка первинних іонів на досліджуваний зразок, і як наслідок, виникнення ефектів пов'язаних з перемішуванням і сегрегацією елементів на поверхні.

Процес розсіювання:

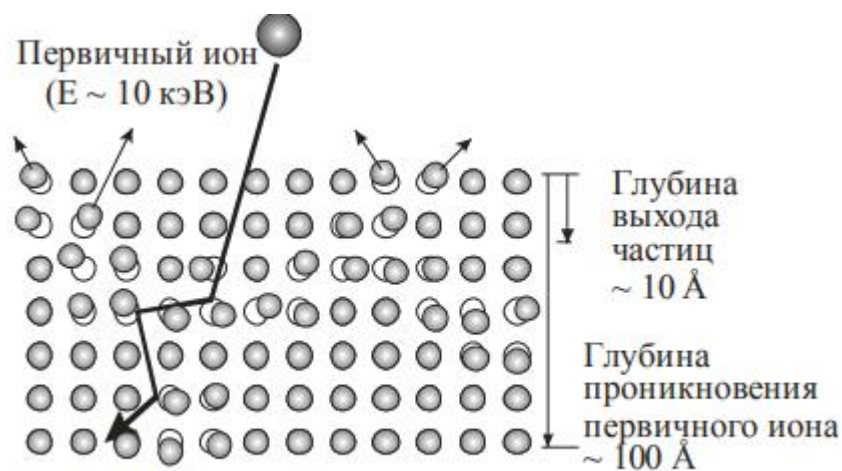
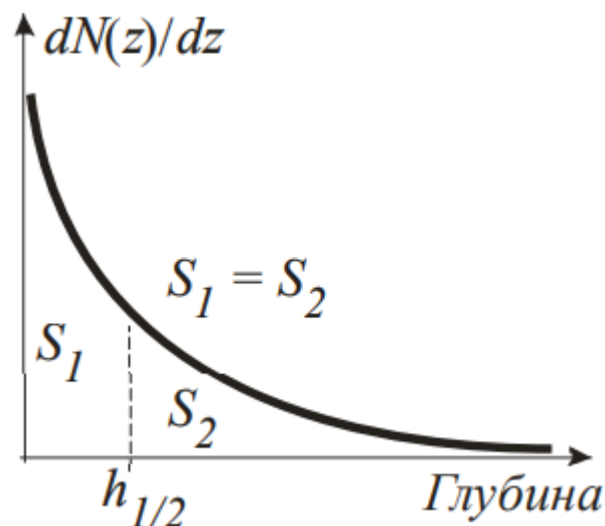


Рис. 6-2. Процесс распыления.

Первинні іони - з енергією ~ 10 кеВ проникають на глибину ~ 100 Å. В процесі їх гальмування в решітці твердого тіла, внаслідок парних взаємодій,

розвиваються каскади послідовних зіткнень між атомами матриці. Частина каскадів зіткнень має ймовірність вийти на поверхню. Якщо енергія поверхневого атома матриці в кінці каскаду достатня для його відриву від поверхні, то відбувається його емісія або, інакше кажучи, - розпорошення. Глибина, на якій знаходилися розпорошені частки до їх емісії, називається глибиною виходу. Розподіл числа розпорошених атомів від початкової глибини їх залягання має характерний вигляд, зображений на рис. 6-3. Воно залежить від енергій і мас бомбардуючих іонів і атомів мішені. Товщина шару, з якого вибивається половина від загального числа



розпорошених частинок ($h_{1/2}$), зазвичай знаходиться в межах 5-20 Å і визначає максимально можливий розподіл по глибині. Порогова енергія розпорошення лежить в діапазоні 20-40 еВ.

Для опису процесів вторинної емісії іонів використовують такі основні параметри:

1. **Коефіцієнт розпорошення** – відношення числа розпорошених

$$Y = \frac{N^6}{N^n}.$$

(вторинних) частинок до числа падаючих (первинних) часток.

2. **Імовірність іонізації** – відношення числа розпорошених іонів до загальної

$$P^\pm = \frac{N^\pm}{N^6}.$$

кількості розпорошених частинок:

Дані співвідношення наведені для однокомпонентної мішені, тобто зразка, що складається з атомів одного виду. Для багатоконпонентних зразків вони мають такий вигляд:

$$Y = \sum_i Y_i$$

1. Повний коефіцієнт розпорошення

$$Y_i = \frac{N_i^6}{N^n}$$

2. Парціальний коефіцієнт розпорошення

$$Y_i^c = \frac{Y_i}{c_i}.$$

3. Коефіцієнт розпорошення компонента i

$$P_i^\pm = \frac{N_i^\pm}{N_i^6}.$$

4. Імовірність іонізації компонента i

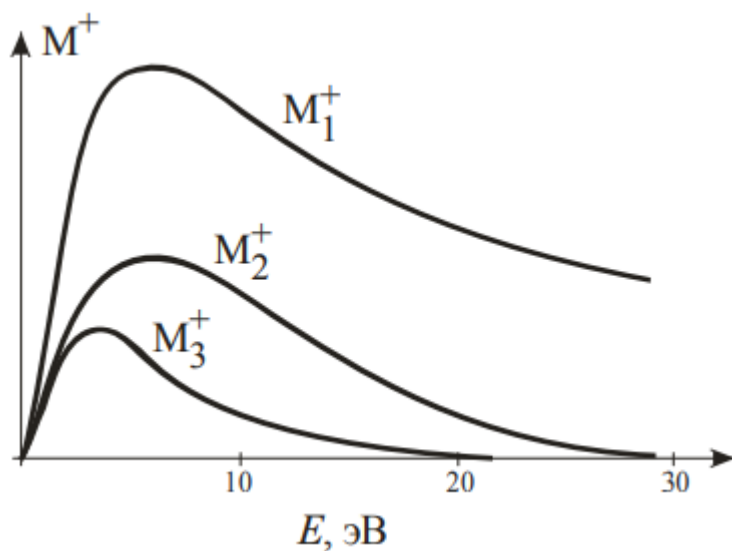
Концентрацію i -ого елемента, в разі коли ефект кращого розпилення (див.

$$C_i = \frac{N_i^6}{N^6} = \frac{N_i^\pm}{P_i^\pm N^6} = \frac{N_i^\pm}{P_i^\pm Y N^n}.$$

Нижче) незначний, визначають за формулою

У процесі розпорошення крім атомарних іонів, утворюються і молекулярні.

Однак число останніх зазвичай значно менше, ніж первинних. На рис. 6-4



показані характерні розподіли по поступальній кінетичній енергії для одно-, дво- і трьохатомних іонів. Основна відмінність розподілу для атомарних іонів від розподілу для молекулярних іонів полягає в тому, що молекулярні

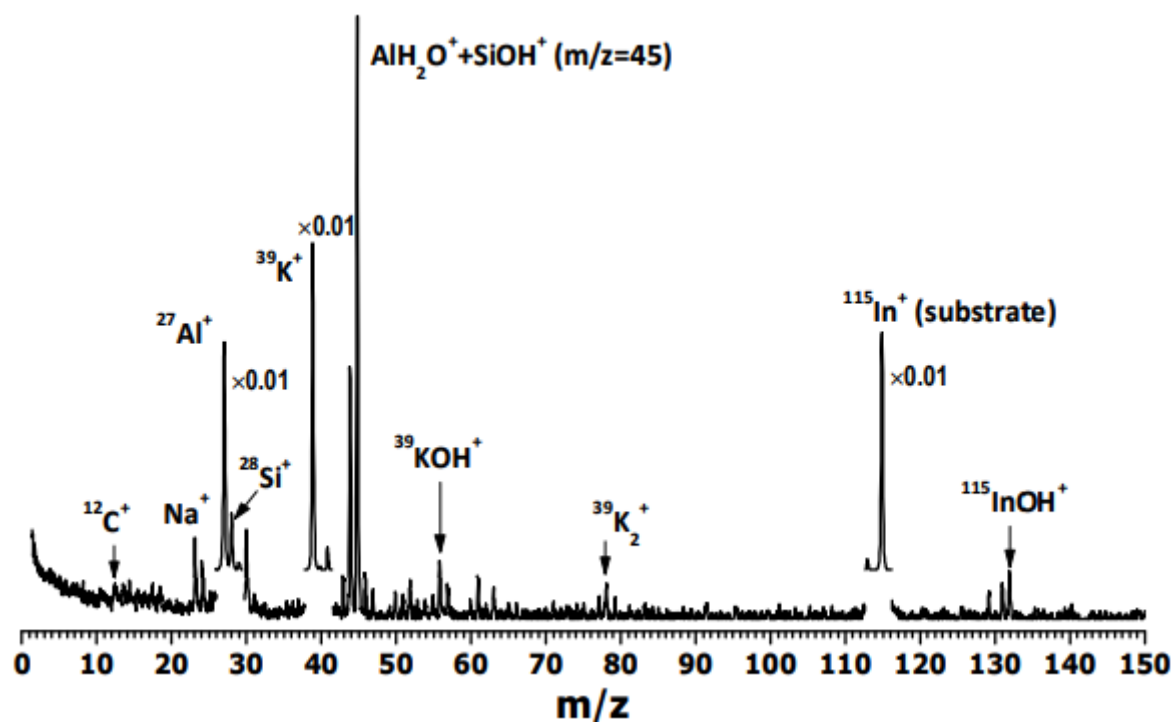
іонів з енергією більше 20 - 30 еВ практично відсутні.

Аналіз по глибині

Оскільки бомбардування зразка первинними іонами призводить до пошарового розпорошення мішені, метод ВІМС дозволяє визначати зміну концентрацій елементів з глибиною. Для цієї мети вимірюють струм вторинних іонів від часу бомбардування, а потім проводять перерахунок тимчасової шкали в глибину травлення: $z = vt$. Швидкість травлення визначається за формулою

$$v = \frac{\Delta z}{\Delta t} = \frac{\Delta V / A}{\Delta t} = \frac{\Delta m}{\rho A \Delta t} = \frac{N^6 m}{\rho A \Delta t} = \frac{Y S I^n A \Delta t m}{e \rho A \Delta t} = \frac{Y I^n m}{e \rho},$$

де e - заряд електрона, m - маса атома мішені, ρ - густина мішені, A - площа поверхні бомбардування. Якщо v постійна, то глибина z прямо пропорційна тривалості бомбардування $z = vt$. Метод ВІМС може успішно застосовуватися і для фазового аналізу речовин. Імовірність іонізації атома залежить від фази речовини, до складу якої він входить, тому навіть при незмінній концентрації, струм на детекторі буде залежати від того, яка саме фаза розпорошується в даний момент. Якщо зразок складається з декількох фаз, то за часовими спектрами можна визначити глибину залягання тієї чи



Резерфордівське зворотнє розсіяння. Приклади спектрів

резерфордівського зворотнього розсіяння в багаточарових системах.

У спектроскопії Резерфордівського зворотнього розсіювання пучок моноенергетичних (зазвичай 1-2 МеВ) колімованих легких іонів (H^+ , або He^+) стикається з мішенню і при цьому розглядається число і енергія частинок, що розсіялися на кут $\theta > 90^\circ$. Діаметр пучка, як правило, становить від 10 мкм до 1 мм. Внаслідок пружних зіткнень з атомами речовини, що опромінюється первинні іони втрачають енергію.

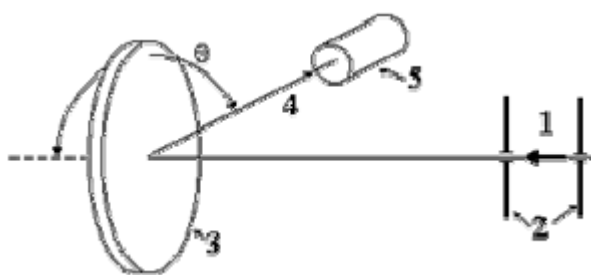


Схема експериментальної установки Резерфордівського зворотнього розсіювання: 1 - пучок первинних іонів; 2-коліматори; 3 досліджуваний зразок; 4-зворотньо-

розсіяний пучок іонів; 5-детектор. Цей простий експеримент дозволяє

отримувати інформацію про склад і структурні характеристики досліджуваного матеріалу. Інформацію про склад отримують з енергетичних характеристик потоків зворотньо-розсіяних частинок. Енергія відбитих іонів: $E_1 = kE_0$ (6) де E_0 - початкова енергія частинок пучка, а k - кінематичний фактор, що визначає частку енергії, переданої іонами атомам твердого тіла і рівний

$$k = \frac{\left[M_1 \cos \theta \pm (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \right]^2}{(M_1 + M_2)^2}.$$

Розсіяні іони реєструються енергодисперсійним детектором на основі кремнієвих р - n- переходів, і виробляється детектором сигнал надходить в багатоканальний аналізатор. Оскільки значення K для кожного елемента періодичної таблиці відомі, можна визначити хімічний склад поверхневого шару зразка шляхом вимірювання енергії зворотньо-розсіяних іонів. Первинні іони втрачають енергію по мірі заглиблення в зразок і розсіювання.

Лінійні втрати енергії іона, що рухається у твердому тілі:

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{2\pi z_1^2 e^4}{E} N z_2 \frac{M_1}{m} \ln \frac{bE}{\hat{f}}$$

$Nz_2 = n$ – загальна кількість електронів, на яких відбувається розсіяння.

$\hat{I} = 10,3z_2$ – середня енергія іонізації електронів.

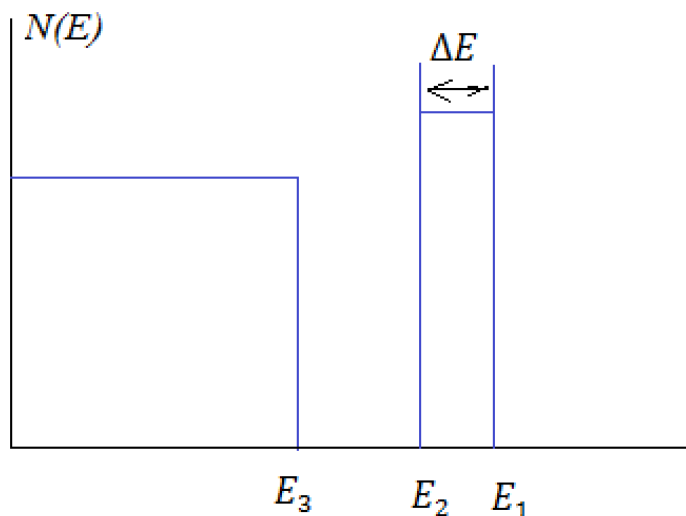
Іони, розсіяні на глибині, перш ніж вийти з зразка і потрапити в детектор, повинні пройти зворотний шлях в матеріалі зразка, що викликає додаткові втрати енергії. Загальна різниця енергій іонів, розсіяних на поверхні зразка і на деякій глибині залежить від ефективного перерізу розсіювання іонів і атомної густини речовини.

Енергія, яку ми детектуємо: $E_1 = E_0 - \Delta E_{\text{вх}} - E_s - \Delta E_{\text{вих}}$

Профіль розподілу домішки по глибині отримують, аналізуючи залежність числа зворотньорозсіяних іонів від енергії розсіяних іонів. **ЗРР** – один з небагатьох методів хімічного аналізу, що дозволяє отримувати кількісну інформацію без застосування еталонів. Енергетична роздільна здатність сучасних детекторів становить 15 кеВ, що відповідає аналізу по глибині ~ 30 нм для кремнію і 10 нм для більш важких металів. **Чутливість методу обмежується** неоднорідністю іонного потоку, поділом піків спектра і струмом пучка.

Розглянемо багат шарові системи та їх спектри.

Si	Ni	Спектр плівки Ni на поверхні монокристалічного Si матиме вигляд:
		E_1 - відбиття від переднього краю плівки Ni. E_2 – іони, що

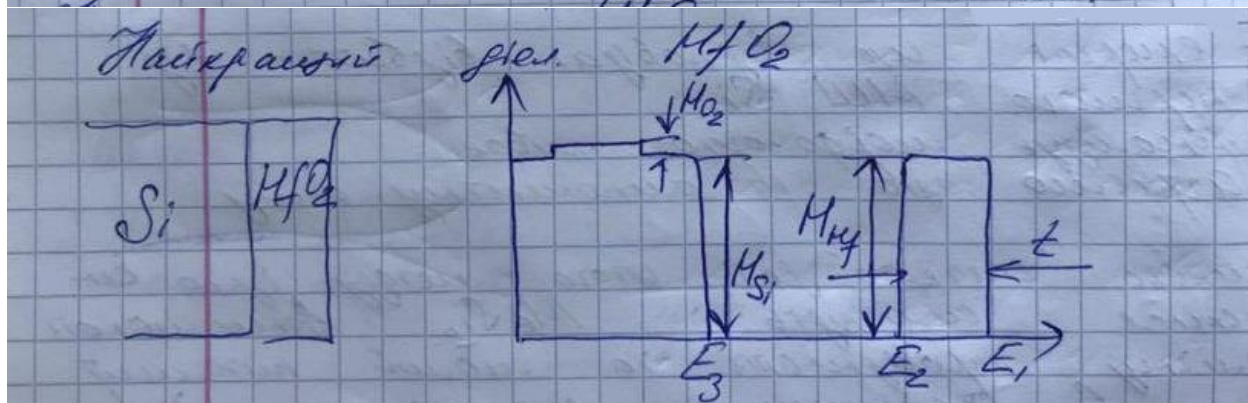
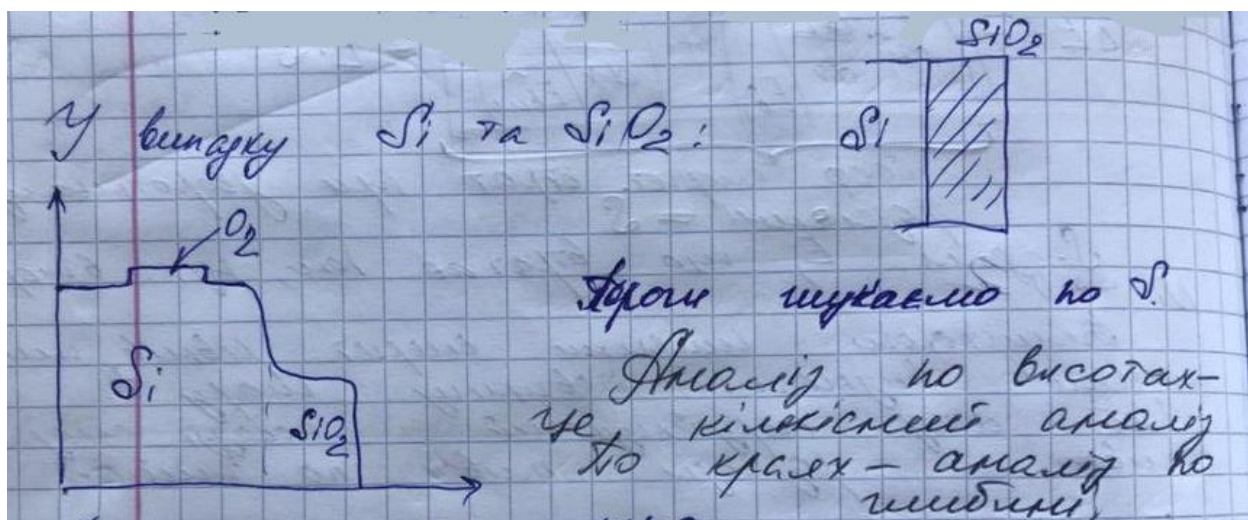
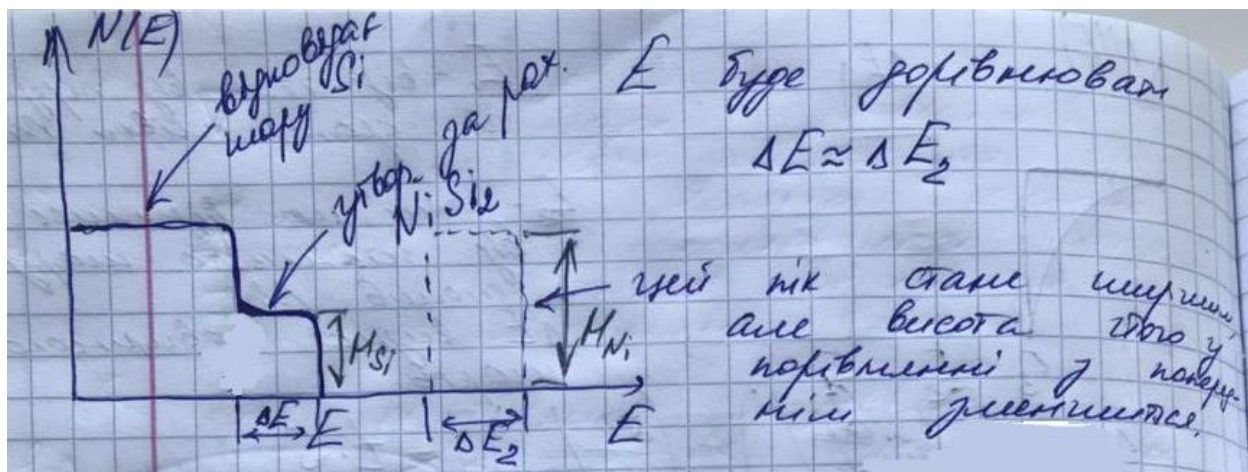


відбилися від останнього шару атомів Ni. ΔE визначається товщиною шарів. E_3 енергія, що відповідає відбиттю від першого моношару Si. При нагріванні такої двошаровою системи відбудеться взаємодифузія Si

та Ni і на поверхні утвориться шар NiSi_2 , що у свою чергу призведе до зміни

вигляду

спектру.



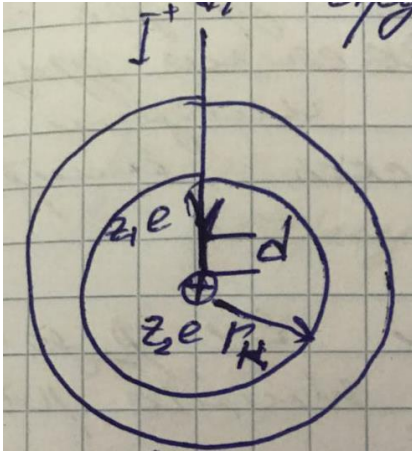
За допомогою висот можна визначити концентрацію:

$H_A = I_i N_A \sigma_A$, σ_A - переріз резерфордівського розсіювання для ядер даного сорту, I_i - струм первинних іонів, N_A - концентрація розсіюючих центрів.

$$H_B = I_i N_B \sigma_B;$$

d- відстань, на яку наблизився іон до ядра; r_k - радіус к-оболонки

$$r_k = \frac{a_0}{z}, \quad a_0 = 0,5 \text{ \AA}$$



Іон, наближаючись до ядра, перетворює свою кінетичну енергію в потенціальну.

$$E_k = \frac{Z_1 e Z_2 e}{d}$$

$d \ll r_k$, бо заряд взаємодіє безпосередньо з неекранованим ядром

Z_1 — це у нас He, а Z_2 — будь-який інший елемент.

$$\sigma = \left(\frac{Z_1 e^2}{4E_i} \right)^2 z_2^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}$$

$$\frac{H_A}{H_B} = \frac{N_A \sigma_A}{N_B \sigma_B} = \frac{N_A z_A^2}{N_B z_B^2} \rightarrow \frac{N_A}{N_B} - \text{кількісний аналіз.}$$

Методи отримання розподілу концентрацій по глибині в багатошарових системах

Отримати розподіл концентрації по глибині можна за допомогою резерфордівського зворотного розсіяння (РЗС), вторинно-іонної масспектрометрії (ВІМС).

РЗС – це метод, що базується на резерфордівському зворотному розсіянні. Як зонд використовуються легкі іони (H^+ , d^+ , He^{2+}) з високими енергіями 1-3 МеВ. Ці іони направляють під прямим кутом до поверхні та реєструють зворотно відбиті (кут розсіяння $\approx 170-180^\circ$). Врахувавши втрати енергії на рух вздовж траєкторії та втрати під час безпосередньо резерфордівського розсіяння, можна зробити висновок про склад матеріалу та його глибинний розподіл.

(Наступна вставка показує математичний апарат аналізу спектрів, писати за бажанням)

Проникая в твердое тело, ионы гелия с энергией порядка мегаэлектрон-вольт теряют энергию вдоль траектории движения со скоростью dE/dx , принимающей значения от 30 до 60 эВ/Å. В анализе тонких пленок полная потеря энергии ΔE для иона, достигшего глубины t , с хорошей степенью точности пропорциональна t . Таким образом,

$$\Delta E_{\text{вх}} = \int_0^t \frac{dE}{dx} dx = \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{вх}} \cdot t, \quad (3.17)$$

где $dE/dx|_{\text{вх}}$ вычисляется для некоторой средней энергии между начальной энергией E_0 и $E_t = t(dE/dx)$.

На глубине t частица имеет энергию

$$E(t) = E_0 - t \cdot dE/dx|_{\text{вх}}. \quad (3.18)$$

После рассеяния на большой угол энергия частицы становится равной $KE(t)$, где K — кинематический фактор, определенный соотношением (2.5). Изменив направление движения, частица продолжает тормозиться на об-

ратном пути и появляется на наружной поверхности, обладая энергией

$$\begin{aligned} E_1(t) &= KE(t) - \frac{t}{|\cos \theta|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{вых}} = \\ &= -t \left(K \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{вх}} + \frac{1}{|\cos \theta|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{вых}} \right) + KE_0, \end{aligned} \quad (3.19)$$

где θ — угол рассеяния. Таким образом, ширина ΔE энергетического спектра частиц, обратно рассеянных пленкой толщиной Δt , равна

$$\Delta E = \Delta t \left(K \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{вх}} + \frac{1}{|\cos \theta|} \left. \frac{dE}{dx} \right|_{\text{вых}} \right) = \Delta t [S]. \quad (3.20a)$$

Индексы “вх” и “вых” указывают энергии, при которых вычисляется производная dE/dx , а величину $[S]$ часто называют коэффициентом энергетических потерь обратного рассеяния.

(Нижче основна частина про розподіл за глибиною за допомогою РЗС)

На верхней части рис. 3.10 изображена нанесенная на кремний никелевая

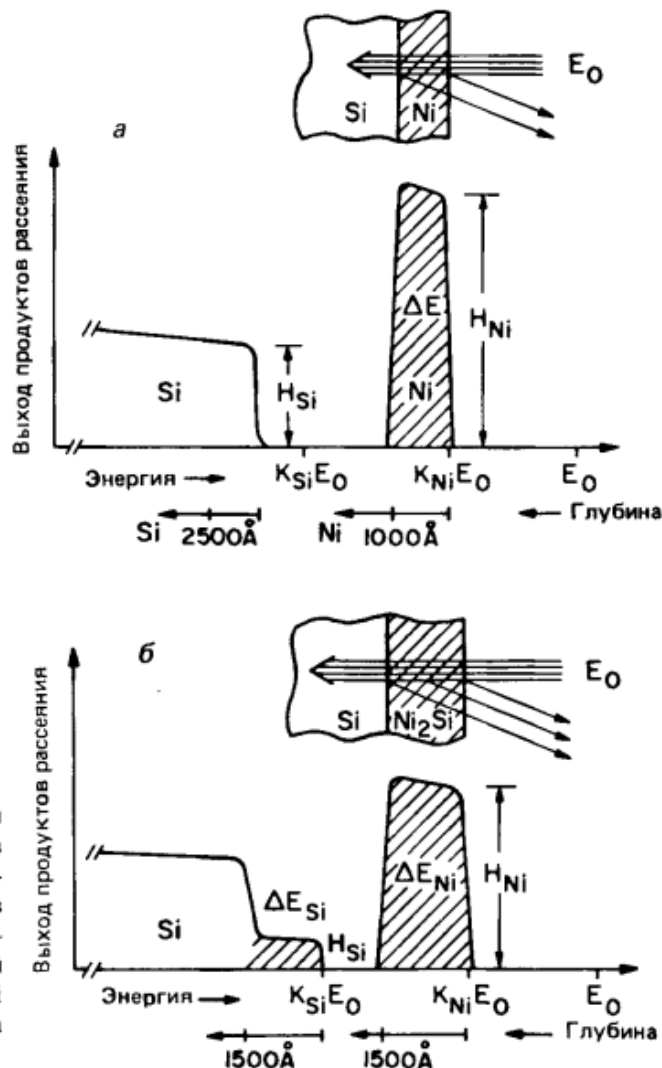


Рис. 3.10. Примерные спектры обратного рассеяния ионов 4He высоких энергий на кремнии с никелевой пленкой в случае четкой границы раздела (а) и в случае размытой границы и образования Ni_2Si (б). Шкала глубины указана ниже оси энергий.

пленка толщиной 1000 Å. Почти весь пучок ионов 4He проникает в мишень на глубину нескольких микрометров. Частицы, рассеянные на передней поверхности пленки из Ni, обладают энергией, которая определяется кинематическим соотношением $E_1 = K_{Ni}E_0$. Кинематический фактор K для обратно рассеянных под лабораторным углом 170° ионов 4He равен 0,76 при отражении от Ni и 0,57 при отражении от Si¹⁾.

Остальные ионы, двигаясь в твердом теле, теряют энергию вдоль траектории движения со скоростью около 64 эВ/Å (плотность никеля взята равной 8,9 г/см³). Потери энергии в тонких пленках с хорошей степенью точности зависят линейно от толщины. Таким образом, частица с первоначальной энергией 2 МэВ, достигнув внутренней поверхности Ni — Si, теряет 64 кэВ. Непосредственно после обратного рассеяния от никеля на границе раздела частица будет иметь энергию 1471 кэВ, определяемую выражением $K_{Ni}(E_0 - 64)$. На обратном пути потери энергии будут немного другими, а именно 69 эВ/Å, в силу зависимости потерь от энергии частицы. При выходе на поверхность ионы 4He , рассеянные на Ni вблизи границы раздела, будут иметь энергию 1402 кэВ. Разность энергий ΔE для частиц, рассеянных на внешней и на внутренней поверхностях пленки, составляет 118 кэВ, что может быть получено также из соотношения (3.20).

Обычно большой интерес представляют продукты реакции или профили внутренней диффузии. Нижняя часть рис. 3.10 соответствует случаю, когда никелевая пленка, реагируя с подложкой, образует соединение Ni_2Si . В результате реакции ширина ΔE_{Ni} сигнала от Ni немного увеличивается из-за наличия в пленке атомов кремния, дающих свой вклад в потери энергии. На сигнале от Si появляется ступенька, соответствующая присутствию Si в соединении Ni_2Si . Необходимо отметить, что отношение амплитуд $H_{\text{Ni}}/H_{\text{Si}}$ позволяет определить состав силицидного слоя. В первом приближении отношение концентраций задается выражением

$$\frac{N_{\text{Ni}}}{N_{\text{Si}}} \approx \frac{H_{\text{Ni}}}{H_{\text{Si}}} \frac{\sigma_{\text{Si}}}{\sigma_{\text{Ni}}} \approx \frac{H_{\text{Ni}}}{H_{\text{Si}}} \left(\frac{Z_{\text{Si}}}{Z_{\text{Ni}}} \right)^2, \quad (3.26)$$

где мы пренебрегли различием сечений торможения вдоль обратной траектории для частиц, рассеянных на атомах Ni и Si. Выход рассеяния на Ni или Si в силициде приближенно равен произведению амплитуды сигнала на его ширину ΔE . Поэтому более точное приближение для отношения концентраций двух элементов A и B, равномерно распределенных внутри пленки, задается выражением

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{H_A \Delta E_A \sigma_B}{H_B \Delta E_B \sigma_A}. \quad (3.27)$$

В случае Ni_2Si формулы (3.26) и (3.27) дают при определении стехиометрии силицида результаты, отличающиеся на 5%.

ВІМС. Цей метод полягає у тому, що пучок іонів бомбардує мішень, що спричиняє її розпорошення. Продукти розпорошення потрапляють у маспектрометр та детектуються. Аналіз продуктів розпорошення є дуже чутливим методом дослідження поверхні. Зазвичай використовується при малих концентраціях домішок. В основному аналізуються іонізовані продукти розпорошення – вторинні іони.

Струм, який надходить на аналізатор для елемента A можна записати у наступному вигляді:

$$I_A = I_0 S_A^{\pm} T = I_0 Y C_A p^{\pm} T \quad (1)$$

I_0 – струм первинного пучка

S_A^{\pm} - коефіцієнт вторинно-іонної емісії

T – коефіцієнт пропускання аналізатора

Y – коефіцієнт розпорошення

p^{\pm} - імовірність +/- іонізації.

C_A – відносна концентрація

$$I_0 = \pi r^2 \cdot j \quad (2)$$

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{j}{e} Y \frac{1}{N_0} \quad (3)$$

$$C_A = \frac{N_A}{N_0} \quad (4)$$

$\frac{\Delta x}{\Delta t}$ – швидкість руху дна кратера, що утворюється внаслідок іонного розпорошення.

N_A – об'ємна концентрація атомів А

N_0 – загальна концентрація атомів.

Підставляючи формули (2), (3), (4) в (1), отримуємо

$$I_A = e \cdot \pi r^2 \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t} \cdot N_A T$$

З отриманої формули чітко спостерігається співвідношення між вимірним струмом та глибиною кратера. Таким чином вимір профілю методом ВІМС зводиться до реєстрації сигналу вторинних іонів певного елемента як функції часу. У випадку однорідної матриці цей час, виконавши певні градуировочні виміри, можна перерахувати у глибину залягання елемента. Гарним прикладом є аналіз виміру профілів розподілу іонно-імплантованих у напівпровідних домішок (рис. 4.10).

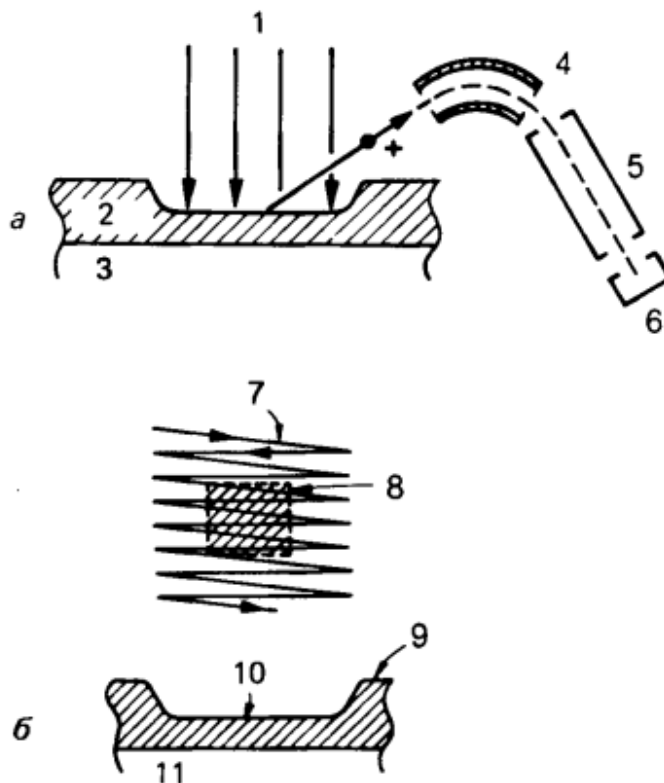


Рис. 4.7. *а* — схема установки для масс-спектрометрии вторичных ионов. Пучок ионов, падая на мишень, вызывает распыление мишени, частицы которой проходят через электростатический фильтр энергий, масс-спектрометр и затем регистрируются детектором ионов; *б* — обычно пучок ионов падает на большую площадь образца, а сигнал регистрируется только от центральной части места падения. Это позволяет исключить эффекты, связанные с краями кратера. 1 — пучок ионов; 2 — пленка; 3 — подложка; 4 — фильтр энергий; 5 — масс-спектрометр; 6 — детектор вторичных ионов; 7 — траектория пучка ионов; 8 — электронные ворота; 9 — поверхность образца; 10 — кратер; 11 — подложка.

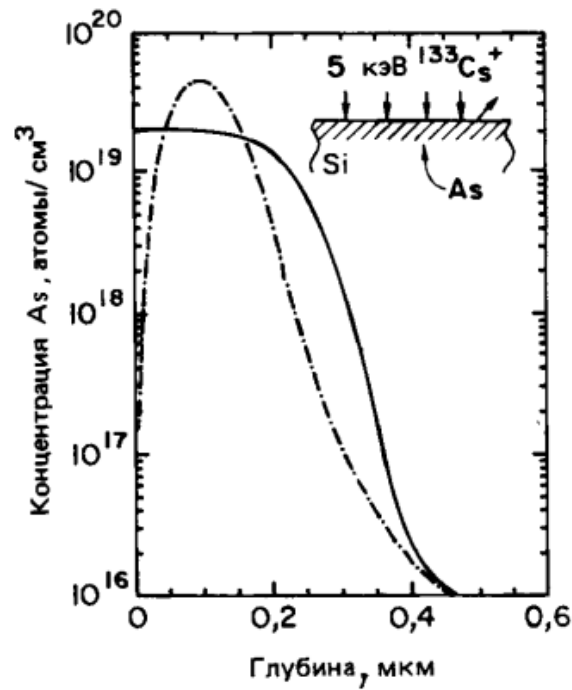


Рис. 4.10. Полученный методом SIMS профиль концентрации As, имплантированного в Si с энергией 200 кэВ при общей дозе $5 \cdot 10^{14}$ (атом As)/см² (штрихпунктирная линия). Сплошная линия соответствует перераспределению концентрации As в результате последующего импульсного лазерного плавления внешнего слоя образца. Измеренные профили концентрации спускаются ниже уровня 10^{16} см⁻³. [Magee C., RCA Laboratories, частное сообщение.]