

## ЗМІСТ

<b>Передмова</b> .....	8
<b>Розділ 1. Взаємозв'язок структури і властивостей матеріалів електронної техніки</b> .....	12
1.1. Проблема систематизації властивостей матеріалів .....	12
1.2. Структурні чинники, які впливають на макроскопічні властивості матеріалів електронної техніки .....	16
1.3. Структурні чинники, які впливають на макроскопічні властивості матеріалів.....	18
<b>Розділ 2. Методи термодинамічного дослідження структур</b> .....	27
2.1. Визначення $\Delta G^{\circ}$ за стандартним значенням ентальпії та ентропії реакції .....	28
2.2. Визначення $\Delta G^{\circ}$ шляхом вимірювання рівноважної активності .....	31
2.3. Принципи калориметрії .....	34
2.4. Статичні калориметри.....	38
2.5. Динамічні (скануючі) калориметри.....	43
2.6. Диференційні скануючі калориметри .....	44
2.7. Завдання калориметрії в сучасній технології ВІС .....	47
<b>Розділ 3. Визначення параметрів структури металів і сплавів методами кількісної металографії</b> .....	50
3.1. Систематизація структури з геометричної точки зору.....	50
3.2. Основні методи металографічних досліджень .....	52
3.2.1. Напівкількісні методи .....	52
3.2.2. Аналіз за площею .....	52
3.2.3. Точковий метод .....	53
3.2.4. Лінійний аналіз .....	54
3.3. Типове устаткування для металографічного аналізу .....	56
<b>Розділ 4. Рентгеноструктурний аналіз та рентгенівська дифракційна топографія</b> .....	59
4.1. Основні параметри рентгенівського випромінювання, яке використовують у рентгеноструктурному аналізі.....	59
4.2. Дифракція рентгенівських променів на кристалічній ґратці напівпровідникових структур.....	62
4.3. Дослідження полікристалічних взірців.....	71
4.4. Нові методи рентгенівської дифрактометрії та топографії для дослідження приповерхневих шарів структур ВІС і надґраток.....	75
4.4.1. Однокристальний метод асимптотичної бреггівської дифракції.....	76
4.4.2. Метод одночасного реєстрування основного бреггівського піку та хвостів дифракційного відбивання від монокристала кремнію в різко асиметричній геометрії Бреґга .....	79
4.4.3. Рентгенівська дифракційна топографія приповерхневих шарів монокристалів при ковзних кутах падіння променя .....	80
4.4.4. Рентгенівські методи контролю фазового й елементного	

складу тонких плівок і приповерхневих шарів субмікронних структур ВІС .....	81
4.4.5. Рентгенівська дифрактометрія надграток .....	84
<b>Розділ 5. Трансмійна електронна мікроскопія</b> .....	89
5.1. Технологія приготування взірців для ТЕМ .....	89
5.2. Будова електронного мікроскопа .....	92
5.3. Основні типи контрасту в електронному мікроскопі.....	96
5.4. Використання ТЕМ для електрофізичного діагностування субмікронних структур ВІС .....	102
5.5. Технологія формування мембранних взірців для ТЕМ-діагностування структур ВІС .....	106
<b>Розділ 6. Рентгеноспектральний мікроаналіз та скануюча електронна мікроскопія</b> .....	112
6.1. Основи електронно-зондового мікроаналізу .....	112
6.2. Рентгенівська електрометрія .....	119
6.3. Скануюча електронна мікроскопія .....	121
6.4. Особливості рентгеноспектрального мікроаналізу .....	124
6.5. Дослідження алюмінієвої металізації структур ВІС методом рентгеноелектронної спектроскопії.....	127
6.6. СЕМ дослідження багатошарових структур ВІС у відбитих електронах .....	132
6.7. Скануюча електронно-акустична мікроскопія та її застосування для електрофізичного діагностування субмікронних структур ВІС.....	135
6.8. СЕМ-діагностика кремнієвих структур ВІС у режимі наведеного струму .....	138
6.9. Використання СЕМ у режимі потенціального контрасту.....	140
6.10. Відбивна електронна мікроскопія для вивчення структури і міроморфології атомарно-чистої поверхні кремнію .....	142
<b>Розділ 7. Мас-спектрометрія вторинних іонів та іонний мікроаналіз</b> .....	144
7.1. Основи мас-спектроскопії вторинних іонів.....	145
7.2. Аналіз поліцидних плівок методом МСВІ.....	151
7.3. Іонний мікроаналізатор з високою мас-спектральною роздільною здатністю .....	153
7.4. Квадрупольний мас-спектрометр з високими характеристиками роздільної здатності.....	156
7.5. МСВІ як ефективний метод контролю якості поверхні кремнієвих пластин перед формуванням структур ВІС.....	159
7.6. Скануючий іонний мікрозонд "Шиповник" .....	161
7.7. Електронні гармати для формування мікрозондів МСВІ та Оже-спектрометрів.....	165
<b>Розділ 8. Фотоелектронна та інфрачервона спектрографія й еліпсометрія тонких плівок</b> .....	167
8.1. Принципи фотоелектронної спектроскопії твердих тіл.....	167
8.2. Обладнання для отримання спектрів ФЕС .....	173

8.3. Отримання ФЕС- (ЕСХА)-спектрів.....	175
8.4. ЕСХА як метод аналізу.....	178
8.5. Аналіз борофосфоросилікатного скла методом іонно-фотонної спектроскопії.....	179
8.6. Неруйнівна багатоспектральна інфрачервона дефектоскопія підповерхневих шарів структур ВІС.....	181
8.7. Визначення поверхневого опору тонких імплантованих шарів за величиною відбиття інфрачервоного випромінювання.....	183
8.8. Метод еліпсометрії для дослідження субмікронних структур ВІС.....	186
8.8.1. Фізико-математичні принципи та основне рівняння еліпсометрії.....	186
8.8.2. Еліпсометричні дослідження у субмікронних структурах ВІС.....	195
8.8.3. Еліпсометрія для визначення оптичних констант Si-пластин.....	196
8.8.4. Еліпсометрія одношарових і багатошарових систем субмікронних структур.....	197
8.8.5. Еліпсометрія іонно-імплантованих шарів Si.....	199
8.8.6. Еліпсометрія кремнієвих епітаксійних структур в ІЧ-променях.....	199
8.8.7. Еліпсометричний контроль полікристалічних шарів кремнію.....	201
8.8.8. Еліпсометричний метод контролю процесів літографії.....	203
<b>Розділ 9. Оже-електронна спектроскопія як інструмент електрофізичного аналізу субмікронних структур ВІС.....</b>	<b>205</b>
9.1. Систематика та характеристики Оже-електронів.....	205
9.2. Положення Оже-пиків у спектрі вторинних електронів.....	211
9.3. Експериментальне обладнання Оже-спектрометрів та аналіз спектрів.....	214
9.4. Електронна Оже-спектроскопія силіцидів титану як матеріалу багаторівневого розведення ВІС.....	219
9.5. Оже-контроль якості поверхні GaAs-підкладок, очищених за допомогою ВУФ-випромінювання.....	223
9.6. Методологічні особливості аналізу діелектричних шарів ВІС методом електронної Оже-спектроскопії.....	226
9.7. Дослідження іонно-плазмового травлення Si-структур методом Оже-спектроскопії.....	229
9.8. Капсулюючі покриття на арсеніді галію, вирощені іонно-плазмовим розпиленням мішеней Si та Al.....	231
<b>Розділ 10. Мессбауерівська спектроскопія в технології ВІС.....</b>	<b>236</b>
10.1. Фізичні основи ефекту Мессбауера.....	236
10.2. Експериментальні основи мессбауерівської спектроскопії.....	240
10.3. Надтонка структура мессбауерівських спектрів.....	245
10.3.1. Ізомерний зсув.....	246
10.3.2. Квадрупольне розщеплення.....	249
10.3.3. Магнітне розщеплення.....	252
10.4. Особливості методики реєстрування мессбауерівських спектрів.....	259
10.5. Можливості застосування мессбауерівської спектроскопії в сучасних технологіях матеріалів мікроелектроніки.....	263

10.6. Технологія формування феромагнітних прозорих шарів за допомогою багатозарядної іонної імплантації.....	271
<b>Розділ 11. Тестовий електрофізичний контроль структур ВІС</b> .....	275
11.1. Застосування тестових структур для контролю технологічного процесу .....	275
11.2. Класифікація тестових структур субмікронної технології ВІС.....	281
11.3. Тестові кристали як елементи статистичного контролю і моделювання технологічних процесів формування структур ВІС .....	288
11.4. Електрофізичне діагностування надійності субмікронних структур ВІС за ефектами нелінійності їхніх характеристик.....	297
<b>Розділ 12. НВЧ-плазмове оброблення та діагностування функціональних шарів</b> .....	305
12.1. Фізико-технологічні особливості плазмових процесів травлення функціональних шарів субмікронних структур ВІС.....	305
12.1.1. Оброблення імпульсною плазмою .....	313
12.1.2. Оброблення струменем плазми, що розпадається.....	316
12.2. Оброблення з використанням НВЧ-плазми – новий напрям субмікронної технології .....	319
12.3. Методи введення НВЧ-енергії в плазму .....	320
12.4. Конструкції реакторів НВЧ-оброблення структур ВІС. ....	324
12.5. Сучасні модифікації НВЧ ЕЦР-реакторів.....	328
12.6. Осаджування плівок шаруватих структур у НВЧ ЕЦР-реакторах .....	331
12.7. Плазмове травлення в НВЧ ЕЦР-реакторах субмікронних структур та структур надграток .....	334
12.8. Діагностика плазми та визначення моменту закінчення процесу травлення технологічної САПР .....	337
<b>Розділ 13. Релаксаційна спектроскопія глибоких рівнів</b> .....	343
13.1. Ємнісна релаксаційна спектрометрія глибоких рівнів як метод визначення характеристик пасток у напівпровідниках .....	343
13.2. Статистика рекомбінації Холла-Шоклі-Ріда .....	344
13.3. Нестационарні процеси з участю глибоких рівнів .....	348
13.4. Вплив релаксаційних процесів на ємність р-n-переходу .....	350
13.5. Бар'єрна ємність за наявності пасток обох видів.....	353
13.6. Визначення швидкості емісії носіїв заряду за допомогою "вікна швидкості" .....	359
13.7. Спектри Q-DLTS шаруватих гетероструктур на основі GaAs та $Al_xGa_{1-x}As$ .....	366
13.8. Експериментальні результати методики Q-DLTS на арсенід-галієвих гетероструктурах.....	370
<b>Розділ 14. Метод зворотного резерфордівського розсіювання як точний аналітичний інструмент в субмікронній технології ВІС</b> .....	376
14.1. Кінематика зворотного розсіювання іонів.....	377
14.2. Переріз розсіювання – основна характеристика ЗРР .....	380
14.3. Процес гальмування іонів у взірці-мішені.....	382
14.4. Залежність глибини розсіювання іонів у взірці-мішені від їхньої	

енергії.....	383
14.5. Теоретичні моделі зворотного розсіювання іонів .....	385
14.6. Опис устаткування та основні характеристики методу ЗРР .....	388
14.7. Аналіз поверхні та товщини субмікронних шарів структур ВІС із застосуванням пучків швидких іонів гелію-4.....	392
14.8. Аналіз складу топологічного шару субмікронних структур ВІС .....	393
14.9. Дослідження кінетики процесів та фазових перетворень .....	395
<b>Розділ 15. Скануюча тунельна і атомно-силова мікроскопії в кремнієвій та арсенідгалієвій технології .....</b>	<b>400</b>
15.1. Принципи роботи скануючого тунельного мікроскопа та особливості його конструкції .....	402
15.2. Атомно-силовий та інші види зондових мікроскопів.....	410
15.3. Застосування СТМ для дослідження реконструкції та електрофізичного діагностування поверхні кремнію і арсеніду галію .....	413
15.4. СТМ- та АСМ-дослідження лазерної кластеризації карбону .....	418
15.5. Осадження вуглецевих плівок зі спрямованих іонно-плазмових потоків та магнетронним розпиленням графітової мішені .....	426
15.6. Дослідження плівок нітриду бора (BN) як підзатворного діелектрика для GaAs-структур.....	433
15.7. Нанотехнологія – новий напрям у створенні сучасних виробів електронної техніки .....	435
15.8. Автоматизований комплекс СТМ-ЕОМ для досліджень у галузі нанотехнологій .....	437
<b>Розділ. 16. Застосування спектрального мікроаналізу лазерно-індукованої плазми для контролю хімічного складу локальних ділянок структур ВІС .....</b>	<b>442</b>
16.1. Основні фізичні принципи методу LIBS.....	442
16.2. Вибір параметрів лазерного випромінювання, оптимальних для локального аналізу мікрооб'єктів .....	444
16.3. Обладнання та компоненти систем LIBS .....	449
16.4. Проведення кількісного аналізу за допомогою LIBS .....	452
16.5. Стандартні взірці та вибір аналітичних пар ліній .....	457
16.6. Еталони для кількісного аналізу тонкоплівкових елементів структур ВІС.....	459
<b>Післямова .....</b>	<b>464</b>
<b>Список використаної та рекомендованої літератури .....</b>	<b>466</b>

## ПЕРЕДМОВА

Стрімкий розвиток мікроелектроніки, який відбувається впродовж останніх 50-ти років, революційним чином впливає практично на всі галузі промисловості, світову економіку та найважливіші сфери діяльності людини. Субмікронні ВІС є основою для виробництва комп'ютерів, мобільних телефонів, різноманітної автоматизованої побутової та промислової техніки, без якої важко уявити собі наше життя. Постійно зростаючі обсяги опрацювання інформації вимагають подальшого нарощування пам'яті обчислювальних пристроїв, підвищення їхньої швидкодії та зменшення розмірів, що вимагає на сьогодні переходу до наномікронних ВІС.

Проектування та виробництво суб- і наномікронних ВІС пов'язане з вирішенням ряду теоретичних та технічних проблем, які виникають внаслідок зменшення розмірів напівпровідникових елементів до декількох десятків нанометрів. Такий рівень технології вимагає високої точності та якості проведення всіх операцій технологічного маршруту виготовлення ВІС, що неможливо забезпечити без всеосяжного технологічного контролю. Завдяки цьому контролю вже на ранніх стадіях формування структур ВІС можна діагностувати їхню якість та надійність, здійснювати повний моніторинг операцій на кожному з етапів технологічного процесу, проводити необхідне коригування та забезпечувати високий відсоток бездефектних ВІС.

Прогрес у мікроелектроніці нерозривно пов'язаний із використанням нових матеріалів та сучасних методів їх оброблення. Для проведення широкої програми наукових досліджень та визначення доцільності впровадження наукових розробок в практику необхідно глибоко розуміти взаємозв'язок між властивостями матеріалів та їхньою структурою, вплив різноманітних зовнішніх чинників на їхні властивості, параметри та характеристики. Методи дослідження завжди відігравали основну роль у формуванні наших знань про внутрішню будову матеріалів і природу явищ, які відбуваються в них.

У 16-ти розділах цієї монографії детально викладено понад 40 основних сучасних методів дослідження, які використовують для аналізу складу, структури та перетворень у мікрооб'ємах різних матеріалів – металів чи їхніх сплавів, діелектриків та напівпровідників. Незважаючи на те, що кожний із цих методів описано в наукових та технічних публікаціях, об'єм яких часто є досить значним, така монографія надзвичайно необхідна як для планування та проведення експериментальних досліджень, так і для її використання в навчальному процесі, зокрема при вивченні електрофізичної метрології.

У розділі 1, який фактично є вступним, розглянуто ряд основних питань зв'язку властивостей матеріалів з їхньою будовою, дефектністю та мікроструктурою. Викладена тут інформація є основою для розуміння електрофізичних методів аналізу субмікронних структур ВІС.

Розділ 2 присвячено найбільш перспективним, з точки зору проблем матеріалознавства, термодинамічним методам дослідження, значення яких часто недооцінюється, особливо у випадку досліджень технологічних

процесів формування функціональних шарів структур ВІС: міжшарової та локальної ізоляції, багаторівневого поліцидного та металевого розведення, імплантаційного легування. Тут детально розглянуто інформативні можливості термодинамічних параметрів, основи та особливості застосування калориметричних методів, а також принципові конструкції ряду стаціонарних і динамічних калориметрів.

Проблеми кількісної металографії та шляхи їх вирішення викладені в розділі 3, де зібрано і систематизовано часткові методики металографічного аналізу за допомогою оптичних мікроскопів із використанням останніх розробок у галузі комп'ютерних технологій.

Рентгеноструктурний аналіз розглянуто в розділі 4, який висвітлює питання фізики рентгенівських променів, кристалографії та теорії дифракції на кристалічних ґратках. Тут також описано новітні методи рентгенівської дифрактометрії та топографії для дослідження приповерхневих шарів структур ВІС і надґраток за умови ковзних кутів падіння променя.

У розділі 5 подано особливості та можливості методу трансмісійної (просвічуючої) електронної мікроскопії ТЕМ, описано ряд цікавих прикладів експериментальних досліджень, у тому числі з використанням як високовольтної, так і скануючої ТЕМ (СТЕМ).

Мікрорентгеноспектральному аналізу (МАР) і скануючій електронній мікроскопії (СЕМ) присвячено розділ 6, в якому розглянуто процеси взаємодії електронного зонда з досліджуваним об'єктом, а також особливості будови та роботи устаткування. Наведено приклади використання МАР для кількісного й якісного аналізу розподілу елементів у об'єкті досліджень та для аналізу тонких плівок. Для СЕМ висвітлено принципи отримання зображень у відбитих і вторинних електронах, та оцінювання якості зображень і роздільної здатності.

Методи мас-спектрометрії вторинних іонів (МСВІ) та іонного мікроаналізу розглянуто у розділі 7, де описано принципи побудови і роботи устаткування, а також процедури (регламенту) приготування взірців для проведення кількісного та якісного аналізу структур ВІС.

У розділі 8 викладено фізичні основи методу фотоелектронної спектроскопії (ФЕС) та його різновиду – рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС), а також можливості використання цих методів для хімічного аналізу приповерхневих шарів матеріалів. Окремо розглянуто принципи еліпсометрії та її використання для вимірювання надтонких діелектричних плівок шаруватих структур.

Оже-електронна спектроскопія має широке практичне застосування, наприклад, для вивчення поверхневих явищ, характеру зв'язку електронів, хімічного аналізу та побудови кривих розподілу елементів за глибиною. В розділі 9 описано природу Оже-ефекту, методику експерименту та експериментальне обладнання, яке використовують для аналізу приповерхневих шарів структур ВІС.

Огляд основ і можливостей мессбауерівської спектроскопії для вирішення ряду аналітичних завдань металофізики подано у розділі 10. Цей

метод дозволяє розібратися в деяких складних структурних питаннях, наприклад, вивченні природи та характеру ближнього впорядкування, зміни ступеня порядку з температурою, зміни хімічного складу сплавів тощо. Також цікавим є використання методу для дослідження дифузійних процесів, магнітних фазових переходів та різноманітних структурних перетворень в технології прецизійних фотошаблонів.

У розділі 11 викладено фізико-технологічні основи тестового контролю технологічних процесів формування субмікронних структур ВІС, який охоплює широкий спектр методів дослідження електрофізичних параметрів функціональних шарів. Використовуючи методи тестового контролю, можна ще на стадії формування структур ВІС якісно прогнозувати їхню надійність. Окремо слід виділити метод електрофізичного діагностування за ефектами нелінійності їхніх характеристик, що дозволяє отримати додаткову інформацію щодо якості елементів структур ВІС та їхньої надійності.

У субмікронній технології плазмові процеси використовують як для осадження тонких плівок, так і для їх локального анізотропного травлення. Оскільки процеси травлення застосовуються частіше, ніж процеси осадження, то зазвичай більше уваги приділяють діагностиці процесів травлення, розгляду якої присвячено розділ 12. Більшість методів плазмової діагностики стосуються кремнієвої технології, що пов'язано, насамперед, з її значною перевагою над арсенідгалієвою. Однак емісійна спектроскопія може з успіхом використовуватись у випадку травлення як полікремнію в плазмі газу  $SF_6$ , так і GaAs в плазмі  $CCl_4$ . Описано ряд діагностичних методів та параметрів плазми, до яких належить густина та температура електронів, склад і температура газової суміші, швидкість травлення тощо.

Для дослідження енергетичного спектру пасток у напівпровідникових шарах (у тому числі епітаксійних) та гетероструктурах широко використовують методи релаксаційної спектроскопії. Вони полягають у вимірюванні релаксацій зарядового стану пасток у досліджуваному матеріалі після дії імпульсів напруги чи світла і дозволяють отримати інформацію щодо енергії активації, перерізу захоплення, спектральної густини та концентрації пасток. Висвітленню цих питань присвячено розділ 13, в якому розглянуто методи як ємнісної (C-DLTS), так і зарядової (Q-DLTS) спектроскопії. Остання дозволяє проводити дослідження в тестовій структурі, високочастотна ємність якої не залежить від зарядового стану об'ємних пасток і поверхневих станів.

Метод зворотного резерфордівського розсіювання, який викладено в розділі 14, дозволяє вивчати тонкі концентраційні профілі розподілу легуючих домішок за глибиною структури; в багатошарових тонкоплівкових структурах – визначати товщину окремих шарів, їхній кількісний склад та взаємне розміщення; вивчати зарядові явища на межі розділу метал-метал, метал-діелектрик, метал-напівпровідник під час температурного відпалу; реєструвати відхилення від стехіометричного складу багатокомпонентних шарів наноструктур; досліджувати елементний склад домішок на поверхні з чутливістю до  $10^{13}$  ат/см<sup>2</sup> у випадку, коли матриця складається з легших елементів, ніж домішка. Крім того, цей метод є високочутливим інстру-



ментом для реєстрування фазових переходів, наприклад, у силіцидах (поліцидах) багаторівневого розведення структур ВІС.

У розділі 15 описано фізичні та технічні принципи застосування скануючої тунельної мікроскопії та атомно-силового мікроскопа в кремнієвій і арсенідгалієвій технологіях, а також їх використанню для безпосереднього конструювання структур з окремих атомів, що відкриває необмежені можливості створення практично будь-яких мікроелектронних пристроїв.

Останній, 16-й розділ присвячено сучасним методам лазерного мікроаналізу та лазерним технологіям формування і контролю складу локальних областей субмікронних структур ВІС. Ці методи останнім часом бурхливо розвиваються, що пов'язано зі створенням малогабаритних високопотужних імпульсних піко- та фемтосекундних лазерів.

Таким чином, зазначені методи фактично входять до складу сучасної технологічної системи автоматичного проектування (САПР), яку використовують у технології як субмікронних структур, так і структур мікросистеми-на-кристалі.

Монографія може бути корисна широкому колу інженерно-наукових працівників, які займаються проблемами проектування структур ВІС/НВІС, аспірантам і студентам напрямів "Технологія електронних і напівпровідникових приладів", "Фізика твердого тіла", "Радіофізика та електроніка", "Радіоелектроніка", "Твердотіла електроніка", "Оптоелектроніка", "Комп'ютерна інженерія" тощо.

Доктор технічних наук, професор  
кандидат фізико-математичних наук

Новосядлий С. П.,  
Терлецький А. І.

## **Розділ 1. ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ**

Розвиток сучасної техніки та зміна ситуації зі світовими запасами сировини ставить перед дослідниками матеріалів дедалі складніші завдання. Сучасна електронна промисловість, авіаційна та космічна техніка, з одного боку, вимагають розроблення значної кількості різноманітних матеріалів з новими властивостями, а з іншого – отримання матеріалів з недефіцитної та недорогої сировини замість уже розробленої продукції з дорогих матеріалів. Тому проблема заміни матеріалів – це, насамперед, економія благородних металів, зокрема золота, срібла, палладію, платини, а також міді, кобальту, нікелю, марганцю, молібдену, олова та деяких інших.

В існуючій на теперішній час номенклатурі матеріалів розроблення і виробництво нових видів продукції можливі тільки за умови високих матеріальних затрат та пов'язані зі значними технічними труднощами. Це, в свою чергу, відображається на складності методів дослідження матеріалів, стимулює вдосконалення та прискорене розроблення нових способів аналізу, без яких не можуть обходитися сучасні дослідження матеріалів. Крім того, сучасні високоякісні матеріали можна отримувати тільки за допомогою достатньо складних технологічних процесів, а точне дотримання технологічних параметрів передбачає високу чистоту цих матеріалів. Для виявлення причин виникнення дефектів у матеріалах часто необхідно використовувати надзвичайно чутливі методи дослідження, знання можливостей та вміння застосування яких є принциповою умовою виготовлення високоякісної та надійної продукції. Тому на підприємствах електронної промисловості обов'язково здійснюється вхідний контроль матеріалів і комплектуючих виробів за допомогою вискоефективних сучасних методів електрофізичної метрології та з широким застосуванням комп'ютерної техніки.

### **1.1. Проблема систематизації властивостей матеріалів**

Методи дослідження, які використовують для отримання характеристик матеріалів, базуються на взаємодії вимірювального зонда та об'єкта. Якщо розглядати дію досліджуваного взірця як єдиного цілого на вимірювальний зонд, то можна зробити висновки щодо макроскопічних властивостей речовини. Тим більше, ці властивості визначаються внутрішніми особливостями матеріалу, тобто його структурою та будовою. Власне поняття структури та будови матеріалів на теперішній час не має чіткого визначення, а в ряді літературних джерел їм надано різного тлумачення. В зв'язку з цим ми не наводимо конкретні визначення цих двох дуже подібних термінів. Однак з практичною метою слід вказати, що під структурою слід розуміти атомарну будову речовини, в тому числі тип, кількість і розподіл дефектів кристалічної ґратки, таких як вакансії, домішкові атоми, дислокації та межі зерен, а під будовою – кількість фаз у матеріалі, взаємне розміщення зерен в об'ємі та їхню орієнтацію.

Крім того, слід відрізнити структуру та будову матеріалу від структури

напівпровідникового приладу чи інтегральної схеми, яка означає спосіб поєднання значної кількості різноманітних функціональних шарів, виготовлених з використанням літографії та плазмохімічного (хімічного) травлення. Однак ми розуміємо, що не завжди можна чітко розмежувати всі ці терміни, наприклад, епітаксійну структуру надгратки, виготовлену за кремнієвою чи арсенідгалієвою технологіями, можна розглядати в якості як напівпровідникового приладу, так і зовсім нового матеріалу, що характеризується розподілом фаз, які його утворюють, та власними електрофізичними параметрами.

Досліджуючи структуру та будову матеріалу насамперед слід розглядати утворення, які починаються в місцях локальної зміни структури і закінчуються виникненням нової фази. Відповідно до цього розрізняють мікро- та макроскопічну структури. Розглянемо особливості кожної з них, виходячи з їхніх термодинамічних властивостей.

Макроскопічні властивості речовини характеризують поведінку матеріалів під дією зовнішніх впливів. Якщо розглядати конкретний матеріал як термодинамічну систему в рамках зворотної термодинаміки, можна описати стан цього матеріалу та визначити його властивості в єдиній системі макроскопічних параметрів. Оскільки термодинамічні закони універсальні, то така система є незамінним засобом, який використовують для дослідження та розроблення нових матеріалів електронної техніки. Після визначення вільної ентальпії (або потенціалу Гібса) можна перейти до параметрів внутрішнього стану системи і використовувати похідні ентальпії за зовнішніми впливовими чинниками. До них належать температура  $T$ , тиск  $P$ , анізотропні зовнішні механічні навантаження  $\sigma$ , концентрація  $C$ , а також електричне  $E$  та магнітне  $H$  поля. Такі впливові чинники позначаються в термодинаміці як варіативні (змінні) параметри стану. Параметри внутрішнього стану – об'єм  $V$ , ентропія  $S$ , електрична  $P$  і магнітна  $M$  поляризації визначаються через ентальпію згідно з

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S; \quad \frac{\partial G}{\partial P} = V; \quad \frac{\partial G}{\partial E} = -VP; \quad \frac{\partial G}{\partial H} = -VM. \quad (1.1)$$

Похідні від параметрів внутрішнього стану дають низку рівноцінних характеристик матеріалу, до яких належать:

- |   |  |
|---|--|
| – теплоємність                                  | $S = \frac{T}{m} \frac{dS}{dT};$       |
| – температурний коефіцієнт лінійного розширення | $\beta = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT};$   |
| – стискуваність                                 | $\aleph = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dl};$ |
| – магнітна проникність                          | $\mu_0 \aleph_H = \frac{dM}{dH};$      |
| – діелектрична проникність                      | $\epsilon_0 \aleph_l = \frac{dP}{dE};$ |

– магніострикція

$$\omega_H = \frac{1}{V} \frac{dV}{dH};$$

– електрострикція

$$\omega_E = \frac{1}{V} \frac{dV}{dE};$$

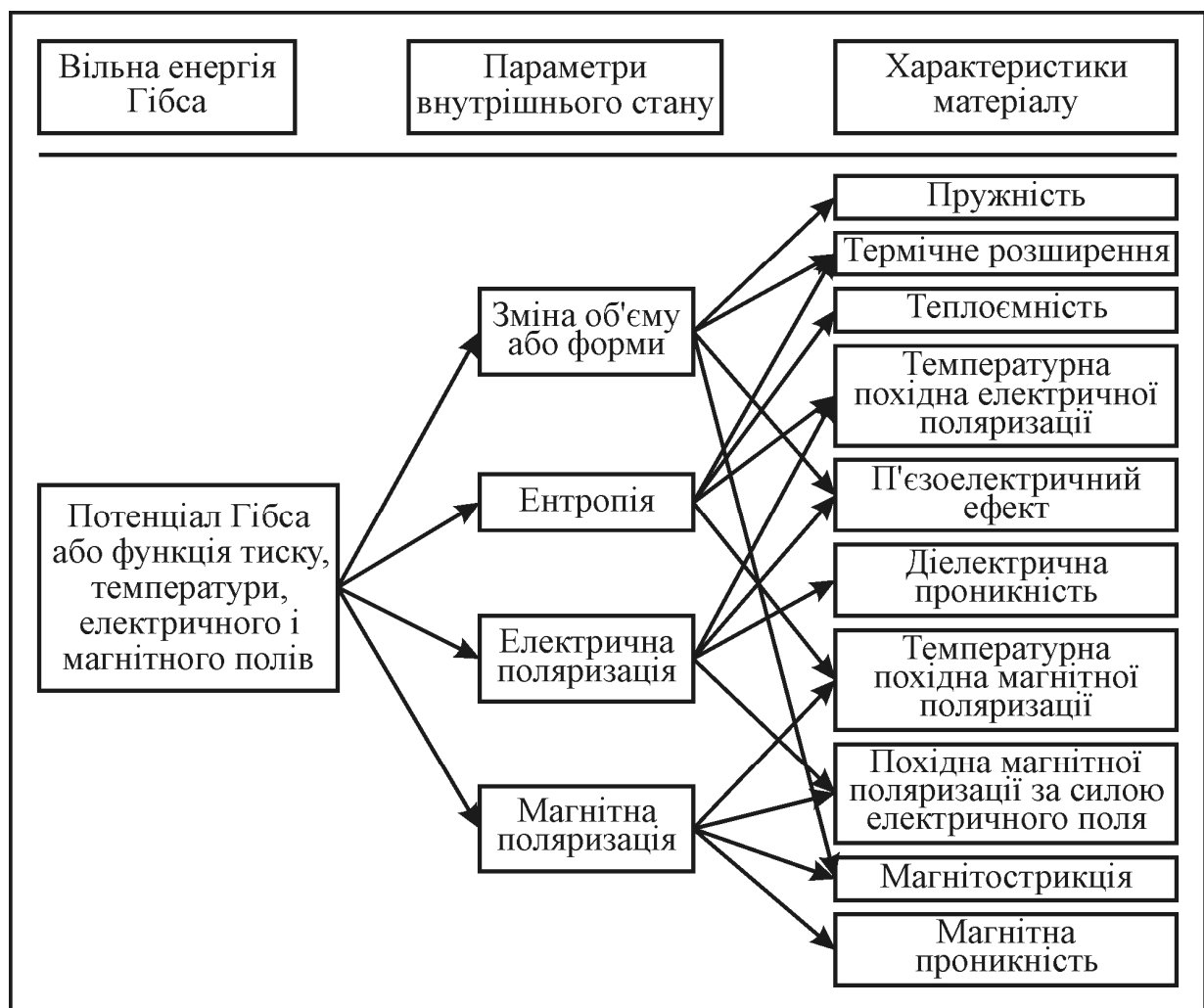
– температурна залежність магнітної поляризації

$$M_T' = \frac{dM}{dT};$$

– температурна залежність електричної поляризації

$$P_T' = \frac{dP}{dT}.$$

Така система характеристик у вигляді другої похідної потенціалу Гібса більш вагома порівняно з набором параметрів, які визначаються першою похідною. Її можна застосовувати до опису таких властивостей матеріалу, як теплоємність, термічне розширення, пружність, діелектрична та магнітна проникність, п'єзоелектт, магніострикція, температурна залежність електричної та магнітної поляризації, в тому числі залежність магнітної поляризації від сили електричного поля. Крім того, послідовність отримання других



**Рис. 1.1.** Взаємозв'язок між вільною енергією Гібса, параметрами та характеристиками матеріалу

змішаних похідних від параметрів стану може бути довільна, завдяки чому зменшується кількість цих параметрів, а їхня інформативність стає значно вищою. Схему, яка відображає такий взаємозв'язок характеристик, демонструє рис. 1.1. Інші аналогічні характеристики матеріалу можна отримати подібним чином з використанням вказаних вище параметрів, наприклад, швидкість поширення звуку визначається за параметрами пружності та щільності.

За допомогою незворотної термодинаміки можна визначити додаткові властивості матеріалів, які об'єднуються в комплекс так званого транспортного феномену і подаються у формально єдиній термодинамічній системі. До них належать внутрішнє тертя чи опір, електрична теплопровідність, а також термоелектрорушійна сила, ефект Холла (в т.ч. квантовий) та інші ефекти взаємодії.

Електрофізичний параметр вказаного типу описує певні властивості матеріалу тільки в загальному вигляді та далеко не повністю, до того ж сам параметр може залежати від ряду інших впливів:

- параметр залежить від місця локалізації, якщо матеріал має помітну неоднорідність (наявність зв'язуючих речовин);

- параметр залежить від напрямку вимірювання в анізотропному матеріалі (наявність монокристалу чи текстури плівки);

- параметр залежить від деякого зовнішнього впливу, якщо існує нелінійний зв'язок між ним і параметром внутрішнього стану. У цьому разі слід використовувати третю або вищу похідну потенціалу Гібса (так звані параметри вищих порядків);

- параметр залежить від виду вимірювань, що проявляється в отриманні різних його значень за умови перебігу незворотних процесів; такі явища називаються гістерезисом. Їх можна описати за допомогою додаткових параметрів, таких як енергія втрат, що припадає на цикл гістерезису, коерцитивна сила, залишкова магнітна чи електрична індукції;

- параметр залежить від швидкості вимірювання за наявності внутрішньої механічної релаксації чи резонансу (за відсутності пружності). У разі синусоїдної зміни зовнішнього впливу такий параметр можна описувати за допомогою комплексної амплітуди;

- параметр залежить від умов витримування взірця (часу, температури) після деякого оброблення внаслідок старіння чи активації домішки, оскільки таке оброблення призвело до нерівноважного стану (наприклад, старіння металу після холодної деформації штампуванням чи зварюванням);

- параметр залежить від інших чинників впливу, сталих для зазначених вище похідних (наприклад, від температурної залежності магнітної проникності). Залежність може бути нерівномірною (неперервною) у вигляді зламу чи стрибка за типових для матеріалу значень цих зовнішніх побічних умов, наприклад, за температур фазових переходів. Величина стрибка параметру внутрішнього стану є додатковою характеристикою матеріалу (наприклад, ентропія перетворення).

Наведені вище зовнішні впливи або їхні комбінації, наприклад, хвильові впливи всіх типів (світлові, лазерні, електромагнітні, НВЧ) можуть

викликати на поверхні матеріалу такі явища, як відбивання, заломлення та поляризацію. Ці явища не зумовлені жодними особливими властивостями матеріалів, а є лишень наслідком особливих умов, які виникають на стику (межі розділу) двох середовищ.

Однак більшість макроскопічних властивостей, віднесених до поверхні матеріалу, не можна пояснити описаними вище явищами. Це стосується змочування поверхні, електролітичного перенесення матеріалу, зварювання матеріалів, нанесення гальванічних шарів, корозії чи електрокорозії провідників у структурах ВІС, пасивації тощо. Для формального визначення відповідних параметрів необхідно знати інші чинники впливу, а саме: сили адгезії (зчеплення), розчинність (сегрегацію), хімічні концентрації, активність чи активацію тощо. Їх описують за допомогою так званих хімічних потенціалів, які формально розглядають в якості зовнішніх чинників впливу. Шляхом відповідного розширення потенціалу Гібса можна визначити параметри матеріалу через параметри поверхні.

Таким чином, термодинамічний аналіз дає можливість встановлювати залежності між макроскопічними властивостями матеріалу і чинниками, що впливають на ці властивості, та оцінювати їх кількісно. Тому він є важливим засобом розробки нових матеріалів для суб- чи наномікронної технології формування структур ВІС.

## **1.2. Структурні чинники, які впливають на макроскопічні властивості матеріалів електронної техніки**

Макроскопічні властивості матеріалу залежать від внутрішніх особливостей речовини, тобто від його структури та будови, окремий розгляд яких є недоцільним. Структуру і будову необхідно вивчати взаємозв'язаними, оскільки тільки в цьому випадку можна визначати відповідні макроскопічні параметри матеріалу з урахуванням зовнішніх впливів, які зумовлені дією різноманітних технологічних чинників у процесі виготовлення самого матеріалу чи формування на його основі функціонального шару структури ВІС. У металургії електронних матеріалів такими чинниками є, наприклад, масові частки компонентів та їхня чистота, тобто хімічний склад речовини, температура плавлення, температура гарячого прокатування, зусилля деформації, швидкість витяжки, температура та швидкість охолодження на фінішному циклі оброблення, тривалість і атмосфера термічного оброблення чи відпалу.

Загалом структура матеріалу визначається його дефектністю. Оскільки не існує ідеальних кристалів, то реальні (Si, GaAs) завжди містять дефекти структури. Вони поділяються на дефекти нульового розміру (вакансії, домішкові атоми), одновимірні (дислокації), двовимірні (дефекти пакування, границі зерен і фаз) та тривимірні дефекти (ділянки точкових дефектів, пори, кластери, преципітати). В багатофазних матеріалах, якими є, наприклад, сплави, велику роль відіграє розподіл різних типів домішкових атомів у ґратці (хімічний порядок), їхня розчинність, температурна стабільність розподілу. Якщо структурні елементи мають електричний чи магнітний моменти, то часто вирішального значення набуває їхня взаємна орієнтація,

яка визначає анізотропність матеріалу.

У поняття макроструктури кристалу ВІС чи твердого тіла в якості геометричного аспекту входить взаємне розміщення функціональних шарів, захованих контактів, епітаксійних шарів (Si чи GaAs), а також зображення поверхні окремих функціональних шарів; мікрошліфів, які визначають зернистість сплавів (наприклад алюмінієвих на кшталт АКГо-1-1); поверхні контактних площадок під розварювання внутрішніх перемичок; структури термокомпресійних з'єднань тощо.

Названі види макроструктур подані на рис. 1.2 – 1.6. Рис. 1.2 ілюструє процес формування захованого контакту, сформованого через міжшарову ізоляцію борофосфоросилікатного скла з використанням бар'єрного шару TiN до поверхні кремнію при багаторівневому полікремнієвому (поліцидному) розведенню з'єднань структури ВІС.

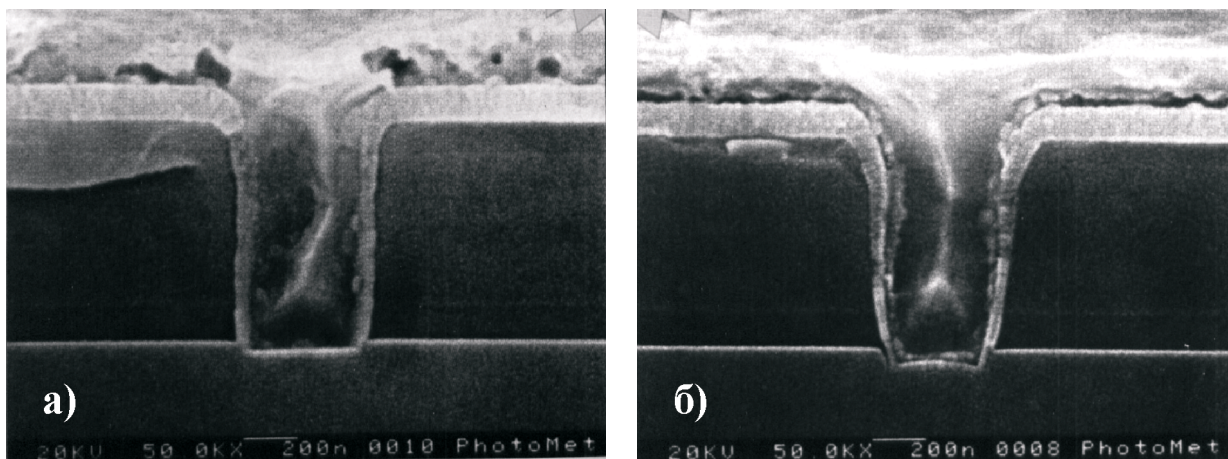
Рис. 1.3 подає поверхню епітаксійних арсенідгалієвих структур, зображення яких отримане оптичним методом із контрастом за Номарським: а) матовість 4 відн. од., б) матовість 7 відн. од., в) матовість 30 відн. од.; та в режимі вторинних електронів на растровому електронному мікроскопі JSM-840 (г) – матовість 9 відн. од.

Рис. 1.4 демонструє структуру алюмінієвого сплаву (алюміній-кремній-гольмій АКГо-1-1), який використовують для виготовлення мішеней магнетронного розпилення промислових устаткувань "Ораторія" та "Магна".

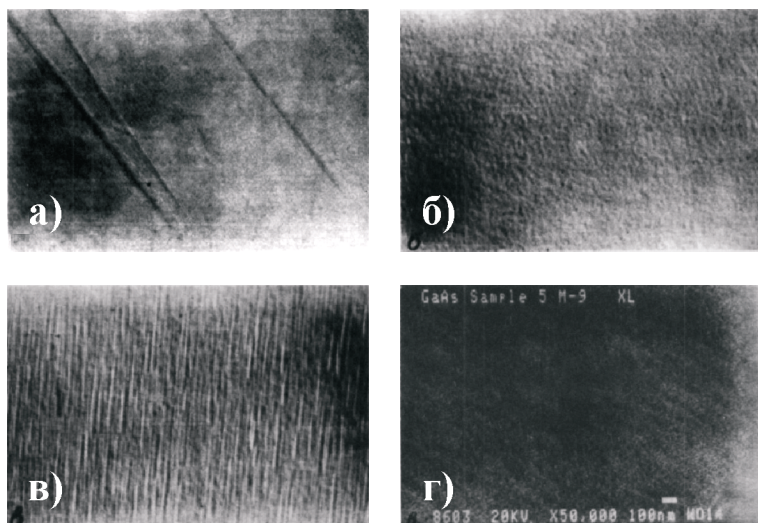
Рис. 1.5 ілюструє структуру осадженого паладію на контактні алюмінієві площадки під розварювання безкорпусного електронного чіпа (павучка).

Рис. 1.6 демонструє корозійне руйнування контакту золото-алюміній в термокомпресійних з'єднаннях внутрішніх виводів до структур ВІС.

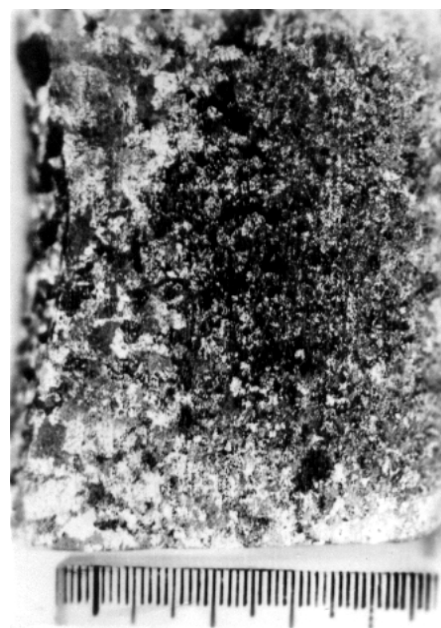
У поняття мікроструктури також входять енергетичні взаємозв'язки (тип зв'язку, сили взаємодії), які утворюють електронну структуру. Саме електронна структура матеріалу визначає його електричні та магнітні властивості. Для їх вивчення, аналізу та вимірювання параметрів використовують тестові структури.



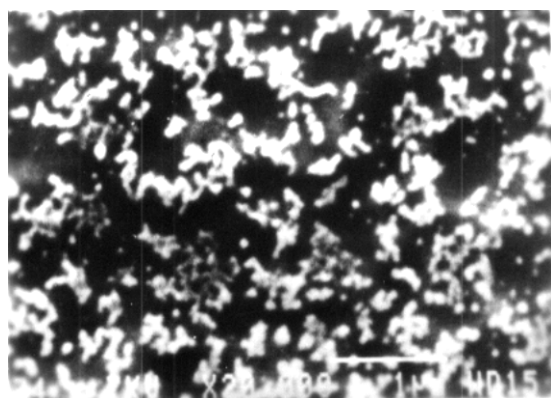
**Рис. 1.2.** Формування захованого контакту до кремнію: а) TiN + АКГо-1-1; б) TiN + TiSi<sub>2</sub> (поліцид)



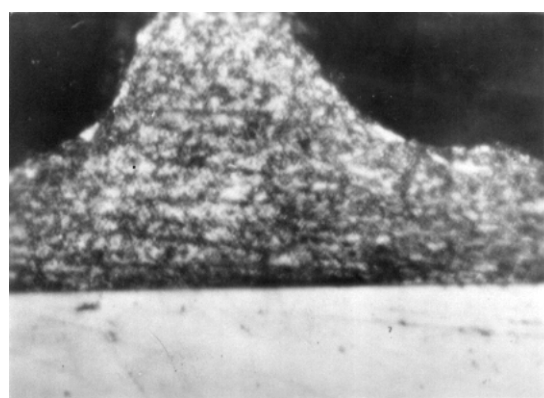
**Рис. 1.3.** Зображення поверхні епітаксійного GaAs, отримані оптичним методом (а, б, в), та на растровому електронному мікроскопі (г). Матовість (відн. од.): а) 4; б) 7; в) 30; г) 9



**Рис. 1.4.** Структура алюмінієвого сплаву АКГо-1-1



**Рис. 1.5.** Плівка паладію на алюмінієвому контакті (збільшення  $10^3$ )



**Рис. 1.6.** Утворення інтерметалічного з'єднання Au-Al після термо-відпалу (збільшення  $10^3$ )

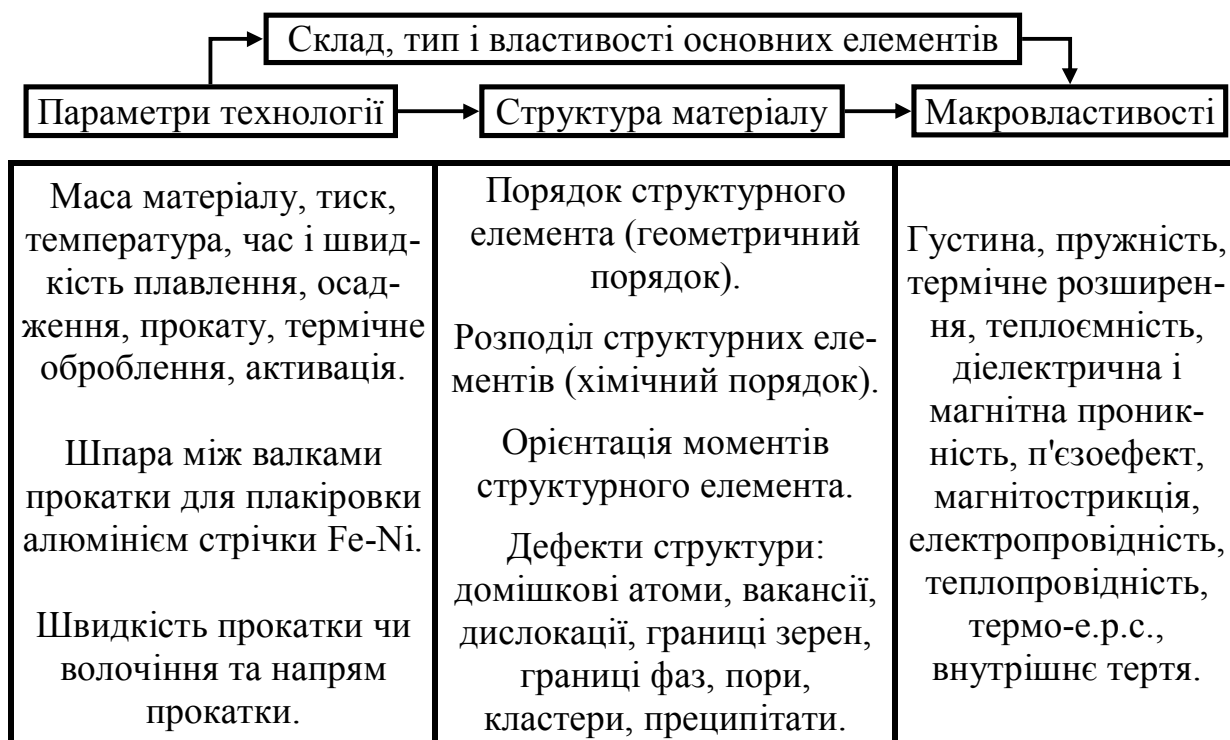
### 1.3. Структурні чинники, які впливають на макроскопічні властивості матеріалів

На рис. 1.7 схематично подана залежність макроскопічних властивостей матеріалів від умов їх виготовлення. Методи дослідження параметрів, що належать до обох гілок на рис. 1.7, можна розглядати сумісно, тобто вони являють собою комплекс методів, який можна охарактеризувати як аналітичний комплекс. Крім того, сучасний аналіз обов'язково передбачає аналіз чистих елементів. Він не обмежується тільки визначенням вмісту цих елементів, але й враховує їхній мікророзподіл та процеси взаємодії.

Щодо мікроставностей, то обидва підходи вже нероздільні, – їх називають структурним аналізом. В табл. 1.1 вказано типові для основних структурних варіантів методи дослідження. Виявляється, що вже відносно



невеликий набір методів і приладів аналітичного дослідження є достатнім для дослідження структур більшості матеріалів.



**Рис. 1.7.** Залежність макроскопічних властивостей матеріалу від технологічних чинників їх виготовлення

Розглянемо тепер основні положення сучасної теорії електронної структури, яку використовують для опису мікроструктури матеріалів.

Електрон в атомі однозначно характеризується за допомогою квантових чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$  та  $m_s$ . Згідно з принципом Паулі в одному атомі не може бути двох електронів, які мали би всі чотири однакові квантові числа. Головне квантове число  $n$  може набувати довільних натуральних значень 1, 2, 3, 4, ... . Воно описує електронні орбіти K, L, M, N, O, ... оболонки атома відповідно. Кожна орбіта може вміщувати  $2n^2$  електронів, тобто кожному головному квантовому числу відповідає  $2n^2$  енергетичних станів електрона ( $n^2$  підрівнів). Відповідно  $2n^2$  електронів розміщуються на  $n$  рівнях, які позначаються індексами  $s, p, d, f$ , і т. д. Рівням відповідають орбітальні квантові числа  $l = 0, 1, 2, 3, \dots, (n-1)$ . Кожний рівень може містити таку кількість електронів, яка вдвічі більша орбітального квантового числа. Таким чином, максимально можлива кількість електронів на рівнях  $s, p, d$  і  $f$  становить  $1 \cdot 2, 3 \cdot 2, 5 \cdot 2$  та  $7 \cdot 2$  відповідно. Електрони на рівнях  $s, p, d$  і  $f$  відрізняються магнітними квантовими числами  $m_l$  і спіновими квантовими числами  $m_s$ ; при цьому  $m_l = -l, \dots, 0, \dots, +l$ , а  $m_s = \pm 1/2$ . Це призводить до того, що кожний рівень розщеплюється на  $2 \cdot (l + 1)$  підрівнів. Іншими словами, наприклад, рівню  $l = 1$  (рівень  $p$ ) відповідає три підрівні  $m_l = -1, 0, +1$ . На кожному з них може перебувати до двох електронів зі спінами  $m_s = -1/2$  і  $m_s = +1/2$ . Тобто рівень  $p$  вміщує максимум шість електронів.

**Таблиця. 1.1.** Основні структурні особливості твердих тіл і типові методи їх дослідження

Розмірна характеристика	Структурна особливість	Аналітична проблема	Метод дослідження
1	2	3	4
Три-вимірна (3D)	Макро-дефекти	Дефекти осідання, тріщини, макровключення, дефекти нашарування	Магнітний, магнітно-індуктивний та ультразвуковий контроль; рентгено-та $\gamma$ -дефектоскопія
		Пори, газові пухирі.	Ультразвуковий контроль, еліпсометрія
	Фази включення	Склад (фазовий аналіз)	Електронно-променевий мікроаналіз; мас-спектрометрія вторинних іонів; Оже-електронна спектроскопія; дифракція рентгенівських променів; рентгенолюмінесцентний аналіз, месбауерівська спектроскопія; еліпсометрія
		Структура та параметри ґратки	Дифракція рентгенівських променів; трансмісійна електронна мікроскопія; дифракція нейтронів
		Об'ємні долі фаз	Кількісна металографія; кількісний структурний аналіз за допомогою мікрозонда; дифракція рентгенівських променів з вимірюванням інтенсивності; месбауерівська спектроскопія; дифракція нейтронів
		Розмір зерна та включень, об'ємний розподіл	Кількісна металографія; кількісний структурний аналіз за допомогою електронно-променевого зонда
	Текстури	Тип і степінь текстурування	Дифракція рентгенівських променів з текстур-гоніометром; месбауерівська спектроскопія; дифракція нейтронів
	Розподіл елементів	Ліквіація	Електронно-променевий мікроаналіз; Оже-електронна спектроскопія; мас-спектроскопія вторинних іонів; зворотне резерфордівське розсіювання
		Збагачення вздовж границь зерен	Мас-спектроскопія вторинних іонів; Оже-електронна спектроскопія

Продовження таблиці 1.1.

1	2	3	4
		Дифузійні зони	Електронно-променеви́й мікроаналі́з; мас-спектроскопі́я вторинних іоні́в; Оже-електронна спектроскопі́я
		Розшарування надструктури	Дифракці́я рентгені́вських промені́в; мессбауері́вська спектроскопі́я; іонне відбиваннн́я; трансмісі́йна електронна мікроскопі́я
	Виділення	Ідентифікаці́я складу	Електронно-променеви́й мікроаналі́з; мас-спектроскопі́я вторинних іоні́в; трансмісі́йна електронна мікроскопі́я; дифракці́я рентгені́вських промені́в; мессбауері́вська спектроскопі́я
		Структура ґратки	Трансмісі́йна електронна мікроскопі́я; дифракці́я рентгені́вських промені́в
	Об'ємна доля, величина, розподіл	Відбивна електронна мікроскопі́я; дифракці́я рентгені́вських промені́в; рентгені́вське малокутове розсіяннн́я; кількісна металографі́я; мессбауері́вська спектроскопі́я	
Магнітні структури	Магнітні структури та явища	Дифракці́я нейтроні́в; мессбауері́вська спектроскопі́я	
Дво-вимірна (2D)	Границі зерен і фаз	Питома поверхня зерен і границь фаз	Кількісна металографі́я
		Склад	Мас-спектроскопі́я вторинних іоні́в; Оже-електронна спектроскопі́я; фотоелектронна спектроскопі́я
		Структура	Трансмісі́йна електронна мікроскопі́я
	Зовнішня поверхня, оксидні шари.	Глибина нерівностей (клас чистоти)	Інтерференці́йна спектроскопі́я, еліпсометрі́я
		Топографія	Скануюча електронна мікроскопі́я
		Склад в адсорбованих шарах	Мас-спектроскопі́я вторинних іоні́в; Оже-електронна спектроскопі́я; фотоелектронна спектроскопі́я
		Структура	Дифракці́я електроні́в
	Дефекти пакування	Зображення	Трансмісі́йна електронна мікроскопі́я
	Феромагнітні зони	Зображення та границі Блоха	Поляризаці́йна мікроскопі́я; скануюча електронна мікроскопі́я

Продовження таблиці 1.1.

1	2	3	4
Одно-вимірна (1D)	Дислокації	Зображення	Травлення, трансмісійна електронна мікроскопія; рентгенівська топографія
		Густина дислокації	Дифракція рентгенівських променів; трансмісійна електронна мікроскопія
Нульова (0D)	Вакансії	Концентрація та розподіл вакансій	Дифракція іонів; позитронна анігіляція
	Домішкові атоми	Концентрація, розподіл домішкових атомів впровадження та заміщення, кластерні зони	Дифракція іонів і нейтронів; автоелектронна та автоіонна мікроскопія; позитронна анігіляція; зондовий мікроаналіз; атомно-силова мікроскопія

Електронна будова елемента описується головним квантовим числом  $n$ , допоміжним квантовим числом  $l$  ( $s, p, d, f$ ), а також кількістю електронів, які перебувають на цих рівнях. Для кисню, наприклад, це виглядає так:  $1s^2 2s^2 2p^4$ , тобто орбіта К з  $n = 1$  і  $l = 0$  (рівень  $s$ ) заповнюється двома електронами. Орбіта L ( $n = 2$ ) має вже два підрівні з  $l = 0$  (рівень  $s$ ) і  $l = 1$  (рівень  $p$ ). На рівні  $s$  є два електрони. Рівень  $p$  містить 4 електрони і може приймати ще два електрони. Якщо рівень  $p$  доповнити одним електроном, то отримуємо наступний елемент періодичної системи – фтор, а якщо двома електронами – неон. Неон має повністю заповнену орбіту L з електронною будовою (структурою)  $1s^2 2s^2 2p^6$ . В наступному (після неону) елементі періодичної системи (натрій) починається заповнення нової орбіти M:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ .

Орбітальний  $l$  і спіновий  $s$  моменти – вектори, які описуються власними компонентами  $l$  та  $s$  відносно осі квантування (наприклад, напрямку зовнішнього магнітного поля). В результаті взаємодії орбітального та спінового моментів отримуємо векторну суму, яка дає сумарний момент  $J$ . Тут можливі такі два типи зв'язку:

– **Зв'язки L-S (зв'язки Рассела-Саундерса)**. Такий зв'язок між електронами встановлюється у більшості атомів. Взаємодія моментів  $l_i$  і  $s_i$  між собою є значною, однак не перевищує енергію електростатичного відштовхування електронів в електронній оболонці. Тому компонент  $l_i$  додають до сумарного спінового моменту  $L$ , а компонент  $s_i$  – до сумарного спінового моменту  $S$ . Векторна сума моментів  $L$  і  $S$  в результаті дає момент  $J$ . Тобто,

$$L = \sum_i l_i; \quad S = \sum_i s_i; \quad J = L + S. \quad (1.1)$$

– **Зв'язок j-j**. Взаємодія моментів  $l_i$  і  $s_i$  є настільки великою, що енергія спін-орбітальної взаємодії перевищує енергію електростатичного відштовхування електронів в електронній оболонці, тому ці компоненти додають до результуючого моменту  $j_i$ . Отримані моменти  $j_i$ , в свою чергу, також

векторно додають, в результаті чого отримуємо результуючий момент  $J$ :

$$J = \sum_i j_i = \sum_i l_i + s_i. \quad (1.2)$$

Оскільки для зв'язку  $j - j$  вже не можна визначити моменти  $L$  і  $S$ , то відпадає необхідність проводити розділення за енергетичними рівнями S, P, D і F, яке описано нижче.

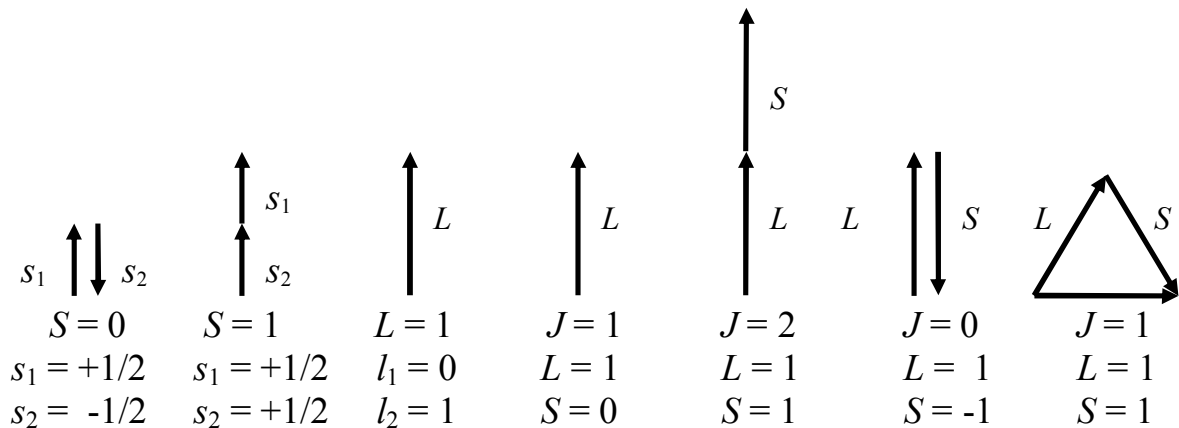
У спектроскопії прийнято описувати стан атома спеціальною символікою енергетичних рівнів. Вона базується на головному квантовому числі  $n$ , сумарному орбітальному моменті  $L$ , сумарному спіновому моменті  $S$  та сумарному моменті  $J$ . Енергетичний стан з квантовим числом сумарного орбітального моменту  $L = 0, 1, 2$  і  $3$  позначають як окремі стани S, P, D і F. При визначенні символіки енергетичних рівнів необхідно звернути увагу на те, що для заповнених рівнів відповідні їм сумарні орбітальний  $L$  та спіновий  $S$  моменти вже враховані в сумарному моменті  $J$  атома, тому для цих рівнів  $L = S = 0$ . Узагальнене позначення енергетичного стану має вигляд  $^{2s+1}L$ . При цьому замість  $L$  використовується відповідний символ S, P, D, F. Величину  $2s + 1$  називають мультиплетністю, яка показує кратність виродження рівнів атома. Для системи енергетичних рівнів атома важлива комбінація всіх можливих значень  $L$  і  $S$ . Тоді схема енергетичних рівнів складається з різних систем, кожна з яких належить до стану однієї і тієї ж мультиплетності.

Основні стани атома Na характеризують символом  $3^2s_{1/2}$ . Загальний електронний стан атома Na визначають як  $1s^22s^22p^63s^1$ . Орбіти K і L заповнені, тому не дають жодного внеску до моментів  $L$  і  $S$ . Орбіта M в основному стані містить 1 електрон на рівні  $s$ . Рівню  $s$  відповідає  $l = 0$ , а спін одного електрона становить  $s = 1/2$ . В результаті отримуємо  $J = L + S = 1/2$ , а відповідна мультиплетність становить  $2s + 1 = 2 \cdot (1/2) + 1 = 2$ . Якщо прийняти електронний стан для атома F як  $1s^22s^22p^5$ , то йому відповідають 3 можливі енергетичні стани. Рівень  $1s^2$  вміщує 2 електрони з орбітальним моментом  $l = 0$  і спіном  $s = \pm 1/2$ , а рівень  $2s^2$  вміщує також 2 електрони, однак з орбітальним моментом  $l = 1$  і спіном  $s = \pm 1/2$ . Рівень  $p$  має 5 електронів із шести максимальних. Це означає, що 4 електрони компенсують свої спінові моменти, тому тут слід враховувати тільки п'ятий електрон з  $l = 1$  і  $s = 1/2$ . Тепер врахуємо всі можливі величини  $L$ ,  $S$  і  $J$ , які дозволяють описати імовірні енергетичні стани:

$$\begin{aligned} l = 0, \quad s = \pm 1/2; \quad l = 1, \quad s = \pm 1/2, \\ L = \sum_i l_i; \quad L = 1; \\ S = \sum_i s_i; \quad S = 0, \quad S = 1 \\ J = L + S; \quad J = 0, \quad J = 1, \quad J = 2 \end{aligned} \quad (1.3)$$

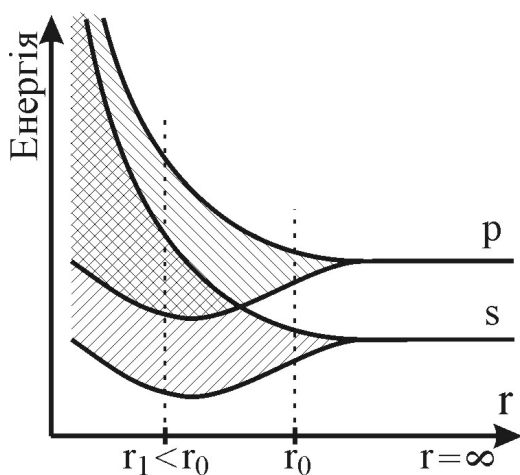
Векторну діаграму зазначених моментів атома фтору ілюструє рис. 1.8. Із такої векторної суми легко визначають дві мультиплетності  $2s+1$ :  $2 \cdot 0 + 1 = 1$  та  $2 \cdot 1 + 1 = 3$ . Для  $L = 1$  отримуємо стан P з мультиплетністю 1 або 3. Для першого випадку  $J = 1$ , стан позначають символом  $2^1P_1$ , а для другого

(мультиплетність 3)  $J = 0, 1, 2$  – відповідні стани  $2^3P_0, 2^3P_1$  та  $2^3P_2$ . Такі стани електронної структури використовують для пояснення фізичних процесів рентгеноелектронної та фотоелектронної емісії. Таким чином, мікроструктура значною мірою визначає параметри та характеристики макроструктури матеріалів.



**Рис. 1.8.** Векторна діаграма моментів для атома фтору

На закінчення цього розділу розглянемо перехід від електронних станів в ізольованому атомі до електронних станів у твердому тілі – до зонної моделі (рис. 1.9). Електрони в ізольованому ( $r = \infty$ ) атомі відрізняються точними енергетичними станами, які подають у вигляді схеми енергетичних рівнів або схеми термів. У міру зближення атомів хвильові функції їхніх зовнішніх



**Рис. 1.9.** Схема розщеплення енергетичних рівнів ізольованих атомів в процесі їхнього зближення та утворення твердого тіла. Тут  $r = \infty$  відповідає ізольованим атомам,  $r_0$  – існують дві енергетичні зони, розділені забороненою зоною,  $r_1$  – ці зони перекриваються, утворюючи одну енергетичну зону

електронних оболонок починають перекриватися, тобто атоми взаємодіють. Тепер кожен з атомів вже не можна розглядати як окремий – вони утворюють систему, до якої також застосовний принцип Паулі. Це означає, що електрони, які перебували на однакових енергетичних станах ізольованих атомів, вже не можуть мати однакову енергію в системі взаємодіючих атомів. Якщо система містить  $N$  атомів, то в результаті їхньої взаємодії енергетичні рівні атома  $N$ -кратно розщеплюються. В результаті цього утворюються так звані енергетичні зони, кожна з яких складається з квазінеперервного ряду  $N$  енергетичних станів.

Чим вищій оболонці належить електрон, тим сильніше розщеплюється відповідний йому енергетичний рівень. Внутрішні рівні менше піддаються розщепленню або ж таке явище прак-

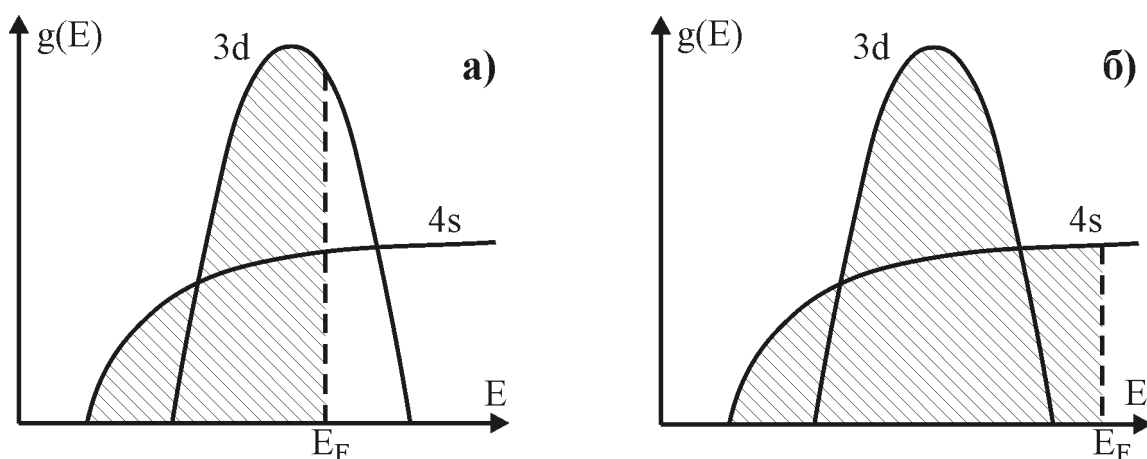
тично відсутнє, оскільки відповідні їм електрони атома екрануються від дії інших атомів електронними оболонками, розташованими вище. Ширина зон пропорційна силі зв'язку та зростає зі зменшенням відстані між атомами.

Розщеплення енергетичних рівнів може бути настільки сильним, що сусідні енергетичні зони накладатимуться одна на одну. У зв'язку з цим у твердому тілі існує ряд дозволених енергетичних зон. Вони відділені одна від одної енергетичними інтервалами, в яких не можуть перебувати електрони. Такі інтервали називають забороненими зонами. Кількість енергетичних станів, яка припадає на одиничний енергетичний інтервал у визначеній зоні називається густиною (щільністю) енергетичних станів твердого тіла  $g(E)$  (рис. 1.10).

Густину енергетичних станів можна визначити за допомогою спектрографічних методів дослідження, зокрема фотоелектронної спектроскопії, рентгеноспектроскопії та Оже-електронної спектроскопії, які будуть детально розглянуті в наступних розділах.

Заповнення енергетичних зон електронами починається з найнижчого енергетичного рівня. Тому в твердому тілі існують енергетичні зони, цілком заповнені електронами, та зони, які заповнені частково. Енергію рівня, до якого частково заповнена енергетична зона (за температури  $T = 0$  К), називають енергією Фермі (рис. 1.10) або рівнем Фермі. За будь-яких інших температур заповнення рівнів поблизу рівня Фермі внаслідок термічних коливань енергії електронів має імовірнісний характер та описується розподілом Фермі-Дірака.

Якщо вільний атом речовини має парну кількість електронів, тобто на всіх його заповнених енергетичних рівнях міститься по два спарених електрони, то під час утворення твердого тіла з  $N$  таких атомів кожен із рівнів  $N$ -кратно розщеплюється в зону з  $N$ -підрівнями, яка містить  $2N$  електронів. Це означає, що всі підрівні в зоні заняті електронами, тобто зона



**Рис. 1.10.** Схема розподілу густини електронних станів  $g(E)$  для нікелю (а) та міді (б). Для Ni зони  $3d$  і  $4s$ , які перекриваються, не цілком заповнені електронами і мають загальний рівень Фермі  $E_F$ . Для Cu зона  $3d$  є цілком заповнена електронами, а рівень Фермі  $E_F$  розташовується в  $4s$ -зоні

повністю заповнена. Електрони такої зони, яку називають валентною, не можуть приймати участі у провідності, оскільки відсутні підрівні, на які вони могли би переходити внаслідок прискорюючої дії електричного поля зовнішнього джерела напруги. Вище валентної зони розташована так звана зона провідності – повністю вільна від електронів енергетична зона, утворена внаслідок розщеплення енергетичного рівня, що відповідає стану збудженого вільного атома. Якщо в зону провідності генерувати електрони з однієї із заповнених зон за допомогою квантів випромінювання, високоенергетичних частинок або фононів (нагрівання), то такі електрони вже можуть під впливом зовнішнього електричного поля створювати електричний струм.

Зона провідності та валентна зона можуть бути розділені зоною заборонених енергій – такі речовини належать до діелектриків або напівпровідників. Межа між останніми доволі умовна і залежить тільки від величини забороненої зони. Зазвичай напівпровідники проявляють помітну власну, тобто термічно активовану (не домішкову), провідність ще за температур, нижчих від температури їхнього плавлення. Для діелектриків помітна власна провідність недосяжна.

Якщо валентна зона та зона провідності перекриваються, то в такому випадку тверде тіло є металом, оскільки утворена сукупна зона заповнена не повністю і в ній є достатньо вільних енергетичних підрівнів, на які можуть легко переходити електрони (відстань між підрівнями становить приблизно  $10^{-22} \div 10^{-23}$  eV).

Окремим випадком слід вважати речовини, заборонена зона яких настільки вузька, що валентна зона та зона провідності практично дотикаються одна до одної. Такі речовини прийнято називати напівметалами. На відміну від напівпровідників напівметали володіють електричною провідністю за температури абсолютного нуля, однак, на противагу металам, ця провідність зростає з підвищенням температури.

Нарешті ті речовини, які мають непарну кількість електронів, теж належать до класу металів, оскільки верхній енергетичний рівень вільного атома, що містить неспарений електрон, також розщеплюється в зону з  $N$  підрівнями, одна половина з яких буде заповнена електронами, а друга – вільна. Таку зону також прийнято називати валентною.

Детальний опис зонної структури твердих тіл не є предметом цієї монографії. У цьому та наступних розділах теоретичні відомості подані в обсязі, необхідному для розуміння фізичних властивостей, явищ і процесів, які використовують для вимірювання та контролю параметрів і характеристик структур ВІС під час електрофізичного діагностування. Для повнішого розгляду теоретичних основ методів дослідження слід звернутися до підручників, навчальних посібників і наукових праць, ряд з яких поданий в списку використаної та рекомендованої літератури.

Закінчуючи цей розділ, слід ще раз відмітити, що саме мікро- і макроструктури в своїй сукупності визначають параметри та характеристики матеріалів, які, зі свого боку, відповідають за електрофізичні параметри субмікронних структур ВІС.



## Розділ 2. МЕТОДИ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУР

Предметом термодинамічного дослідження є параметри стану та їх зміни в процесі перетворення речовини. Зазвичай визначають параметри стану, які дають можливість зробити висновок щодо мікроскопічних, фізичних та хімічних властивостей, а також властивостей, пов'язаних з енергетичним станом речовини. Відомо, що основними параметрами стану є внутрішня енергія  $U$ , ентропія  $S$ , ентальпія  $H$  та вільна енергія Гібса  $G$ . Процеси, що змінюють матеріальну систему – це процеси хімічного, фізико-хімічного та фізичного перетворення речовини, які безумовно є основою сучасного технологічного маршруту формування субмікронних структур ВІС: епітаксії, оксидування, імплантації, плазмохімічного осадження і травлення, металізації та силіцидоутворення, а також гальванічних (електрохімічних) процесів формування пористого  $Si$  та діелектриків.

Крім того, термодинамічні властивості речовини і насамперед ентальпія є важливими параметрами будь-якого матеріалу та дозволяють доволі просто пояснювати багато явищ металознавства з точки зору матеріалознавства. Для вимірювання та контролю цих параметрів використовують ряд різноманітних термодинамічних методів, зокрема калориметричних.

У цьому розділі описано найбільш цікаві (щодо вирішення завдань металознавства) методи термодинамічного дослідження. В їх основу покладено загальноприйнятий поділ дослідницьких проблем на такі, що пов'язані з хімічними, фізико-хімічними та фізичними процесами перетворення речовини, а також на проблеми, пов'язані з конкретними фізичними властивостями металу, хоча при цьому можлива деяка неоднозначність такого поділу.

До процесів хімічного перетворення речовини відносять реакції між так званими дальтонідами (речовинами фіксованого стехіометричного складу). Ці процеси відіграють суттєву роль у формуванні сплавів електронної техніки (алюмінієві, силіцидні чи поліцидні сплави, сплави Fe-Ni для вивідних рамок, контактні сплави тощо).

До фізико-хімічних процесів перетворення речовини належать широко застосовувані на практиці процеси змішування, зокрема процеси утворення і розчинення бертолідів (речовин, склад яких змінюється в значних межах залежно від умов їх отримання). Сюди відносять зазвичай всі гальванічні процеси, пов'язані з електрохімією, наприклад, анодування.

До процесів фізичного перетворення речовини належать такі, які здійснюються без зміни хімічного сплаву речовини (переважно структурні перетворення та фазові переходи). Такими є, наприклад, процеси термічного формування евтектичних сплавів, перекристалізації полікремнію в монокремній, відпалу-активації аморфних імплантованих шарів тощо.

Термодинамічні дослідження процесів хімічного перетворення речовин мають особливе значення в металургійній термохімії та в технології епітаксійного вирощування напівпровідникових шарів. У процесі отримання металів відбувається багато різноманітних основних та допоміжних реакцій

винятково між дальтонідами. Розроблення та оптимізація відповідних технологічних процесів неможлива без дослідження термодинамічної функції стану – вільної енергії Гібса  $G, g$  (тут малою літерою позначають інтенсивні, мольні параметри стану). Якщо в процесі хімічного перетворення речовини за ізотермічно-ізобарних умов вільна енергія Гібса системи зменшується ( $\Delta G < 0$ ), то такий процес термодинамічно можливий, а реакція буде відбуватися у вказаному напрямі. Якщо  $\Delta G > 0$ , то напрям можливої реакції буде зворотний. За умови  $\Delta G = 0$  жоден із напрямів не має переваги, що відповідає стану рівноваги.

Це означає, що вже одне визначення знака  $\Delta G$  дозволяє взнати, чи забезпечує вибраний процес перетворення речовини отримання необхідного кінцевого продукту за заданих умов, а також яким чином слід змінити варіативні параметри стану – температуру, тиск, склад для того, щоби вказана реакція була термодинамічно можливою. Аналогічним чином можна оцінити і всі побічні реакції. Для процесів, яким необхідно забезпечити  $\Delta G > 0$ , можна визначити величину стимулюючих чинників, наприклад, для електрохімічного осадження металів чи анодування такими можуть бути величина електричного потенціалу або густина струму. Також за величиною  $\Delta G$  можна розрахувати положення хімічної рівноваги, а отже, і ступінь розвитку хімічного процесу перетворення речовини. Якщо крім величини зміни вільної енергії Гібса  $\Delta G$  відома зміна ентальпії  $\Delta H$ , тобто кількість тепла, яким система обмінюється з навколишнім середовищем, то можлива оптимізація балансу енергії такого технологічного процесу.

Величину  $\Delta G$  для ізотермічно-ізобарних процесів, відповідно до ізотерми Вант-Гоффа, можна визначити з рівняння:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \prod_i (a_i^{v_i}) = \Delta G^\circ + RT \sum_i (v_i \ln a_i) \quad (2.1)$$

де  $\Delta G^\circ$  – стандартна енергія Гібса,  $a_i$  – активність компоненти,  $v_i$  – стехіометричний коефіцієнт. Існують два підходи для отримання числового значення  $\Delta G$  на основі  $\Delta G^\circ$  та рівняння (2.1), які ми і розглянемо.

### 2.1. Визначення $\Delta G^\circ$ за стандартним значенням ентальпії та ентропії реакції

Такий варіант визначення  $\Delta G^\circ$  базується на калориметричному вимірюванні стандартних ентальпії  $\Delta H^\circ$  та ентропії  $\Delta S^\circ$  реакції, які зв'язані між собою формулою Гібса-Гельмгольца

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ. \quad (2.2)$$

Стандартні значення величин відповідають стану, за якого активність  $a_i$  кожного з компонентів системи, що вступають в реакцію, рівна одиниці. Це означає, що другий член правої частини рівняння (2.1) перетворюється в нуль, оскільки  $\ln a_i = 0$ .

Стандартні значення величин ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  чи  $\Delta S^\circ$ ), зазвичай, позначають загальним символом  $\Delta Z$ , під яким у термодинаміці розуміють таку величину:

$$\Delta Z = \sum v_i Z_i, \quad (2.3)$$

де  $Z$  – параметр стану системи,  $Z_i$  – параметри стану кожної з компонент системи до та після реакції, а стехіометричні коефіцієнти  $v_i$  завжди додатні для первинних компонент та від’ємні для продуктів реакції. Наприклад, реакцію утворення речовини  $A_2B_3$  з компонент  $A$  і  $B$  та відповідні їм параметри стану можна схематично відобразити за допомогою рис. 2.1. Іншими словами, величина  $\Delta Z$  описує згідно з (2.3) один з параметрів стану:  $\Delta G^\circ = \sum v_i G_i$ ,  $\Delta H^\circ = \sum v_i H_i$  чи  $\Delta S^\circ = \sum v_i S_i$ .

Для визначення стандартної енергії Гібса насамперед слід отримати  $\Delta G^\circ$  за нормальних умов ( $T_n = 298,15$  К,  $P_n = 101,3$  кПа). Для цього необхідно виміряти (за н. у.) стандартні ентальпію та ентропію всіх компонентів реакції. Оскільки абсолютне значення ентальпії невизначене, то для первинних компонентів його можна прийняти рівним нулю. Тоді ентальпія утворення всіх сполук дорівнює теплу, яким система, утворена з компонентів за нормальних умов, обмінюється з навколишнім середовищем, і яке може бути визначене калориметричним способом.

Стандартну ентропію будь-якої речовини також визначають експериментальним шляхом. Для всіх ідеально кристалічних речовин  $S_i(T = 0 \text{ К}, P = P_n) = 0$ . Тоді за допомогою виразу

$$\Delta S_i = S_i(T_2) - S_i(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_i}{T} dT, \quad (2.4)$$

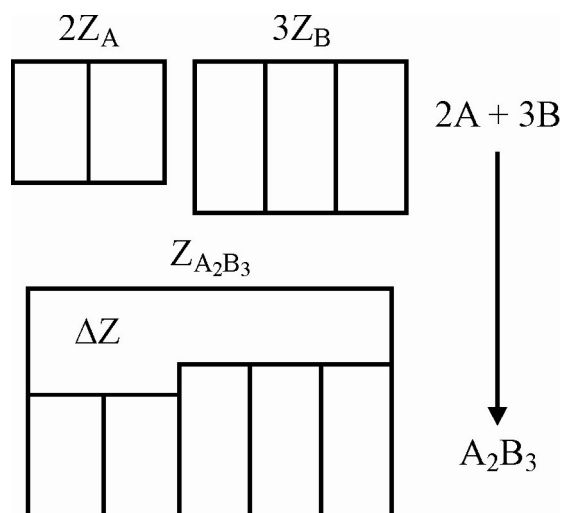
шляхом калориметричного вимірювання мольної теплоємності  $C_i$  в інтервалі температур від  $T_1 = 0$  К до  $T_2 = 298,15$  К отримуємо стандартне значення ентропії  $\Delta S_i^\circ = S_i(T_2)$  за нормальних умов (рис. 2.2).

Якщо у вказаному діапазоні температур відбувається фазовий перехід за температури  $T_u$ , де  $T_1 < T_u < T_2$ , то ентропію  $S_i(T_2)$  розраховують згідно з

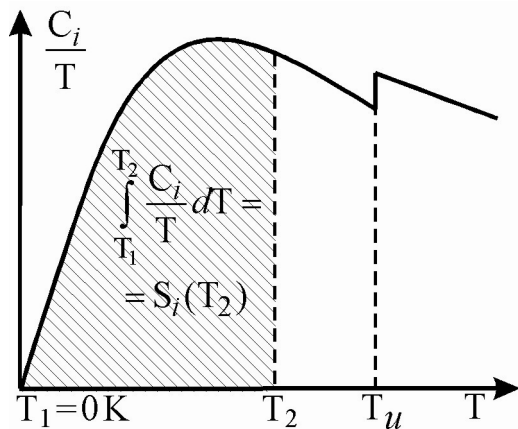
$$S_i(T_2) = S_i(T_1) + \int_{T_1}^{T_u} \frac{C_i}{T} dT + \Delta S_{i*} + \int_{T_u}^{T_2} \frac{C_i}{T} dT, \quad (2.5)$$

де  $\Delta S_{i*} = \Delta H_{i*} / T_u$  – ентропія фазового переходу чистої речовини (рис. 2.3),  $\Delta H_{i*}$  – теплота фазового переходу.

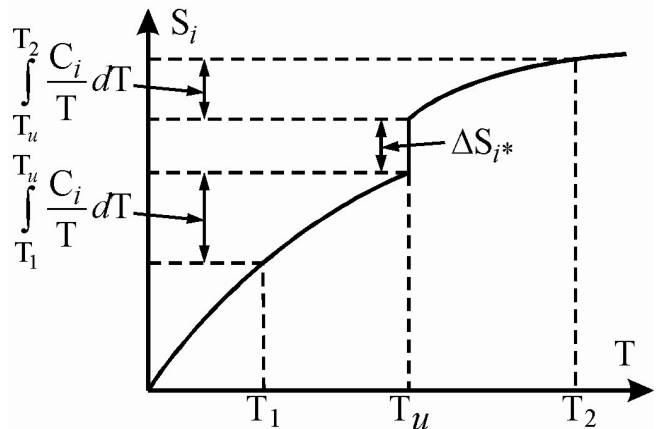
Для багатьох речовин їхні ентропії та ентальпії утворення за нормальних умов уже визначені калориметричним способом. Такі табульовані дані наведені у спеціальних довідниках, тому за формулами (2.2) і (2.3) без



**Рис 2.1.** Схематичне зображення зміни параметрів стану  $Z$  в процесі хімічного перетворення речовини



**Рис. 2.2.** Визначення ентропії речовини за температурною залежністю теплоємності



**Рис. 2.3.** Температурна залежність ентропії чистої речовини у випадку фазового перетворення за  $T = T_u$

особливих зусиль можна розрахувати мольну вільну стандартну енергію Гібса  $\Delta G^\circ$  реакції за нормальних умов.

Якщо для аналізу процесу хімічного перетворення речовини необхідно розрахувати  $\Delta G^\circ$  для довільної температури  $T_k$ , яка відрізняється від  $T_n = 298,15 \text{ K}$ , то для цієї температури необхідно знати також величини  $\Delta H^\circ$  і  $\Delta S^\circ$ . Як уже було показано вище, величину  $\Delta S^\circ(T_k)$  можна визначити за формулами (2.4) і (2.5). Для цього необхідно знати величину  $S_i(T_k)$ , тобто фактично теплоємність  $C_i$  в інтервалі температур від  $T_1 = 0 \text{ K}$  до  $T_2 = T_k$  для всіх компонентів реакції. Значення такої температурної залежності є також умовою визначення ентальпії  $\Delta H_i^\circ(T_k)$  компонентів реакції для  $T_k$  і відповідно ентальпії  $\Delta H^\circ(T_k)$ . Для температурної залежності ентальпії утворення системи справедливим є вираз:

$$\Delta H_i^\circ(T_2) = \Delta H_i^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_i dT. \quad (2.6)$$

Якщо неможливо розрахувати величину  $\Delta H_i^\circ$  речовини, яка бере участь у хімічній реакції, то її можна визначити в інший спосіб, а саме: безпосередньо виміряти калориметричним шляхом  $\Delta H_i^\circ$  або шукану ентальпію реакції  $\Delta H^\circ$ . Таке вимірювання можливе за умови, якщо відповідна реакція (утворення з елементів або процес фазового перетворення речовини) може бути відтворена в калориметрі.

Дослідження залежності  $\Delta G^\circ$  від тиску доцільне за умови, що процес перетворення пов'язаний зі значними змінами об'єму  $\Delta V$ . Однак для більшості конденсованих систем таку умову слід врахувати тільки тоді, коли в реакції беруть участь газоподібні речовини (наприклад, газофазне осадження полікремнію чи силіцидів у реакторах пониженого тиску або газофазна епітаксія). В цьому випадку розрахунок  $\Delta G^\circ$  здійснюється відповідно до

$$\Delta G^\circ(P_2) = \Delta G^\circ(P_1) + \int_{P_1}^{P_2} \Delta V dP. \quad (2.7)$$

Умовою такого дослідження є вимірювання залежності  $\Delta V$  від тиску, що також можна здійснювати за допомогою калориметричних методів.

## 2.2. Визначення $\Delta G^\circ$ шляхом вимірювання рівноважної активності

Іншим методом визначення  $\Delta G^\circ$  в процесі хімічного перетворення речовини є вимірювання рівноважних активностей  $a_{i,eq}$  компонентів реакцій. В стані рівноваги активності  $a_i$  всіх речовин відповідають рівноважним активностям  $a_{i,eq}$ , а вільна енергія Гібса реакції  $\Delta G$  у формулі (2.1) рівна нулю (тобто реакція не відбувається ні в прямому, ні в зворотному напрямі). Для вільної стандартної енергії Гібса  $\Delta G^\circ$  тоді справджується співвідношення

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln \prod_i (a_i^{v_i})_{eq}, \quad (2.8)$$

де  $\prod_i (a_i^{v_i})_{eq}$  відповідає константі рівноваги  $K$ :  $\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K$ .

Вимірявши рівноважні активності або константи рівноваги  $K$  за довільних температур  $T_k$ , можна визначити величину  $\Delta G^\circ(T_k)$ . Тепер, якщо відомі температурні залежності  $K(T_k)$  та  $\Delta G^\circ(T_k)$ , то розрахувати мольні стандартні ентальпію  $\Delta H^\circ$  та ентропію  $\Delta S^\circ$  реакції можна за допомогою таких виразів:

$$\left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}, \quad \left( \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} \right)_P = -\Delta S^\circ. \quad (2.9)$$

Величину  $\Delta S^\circ$  часто визначають за значенням  $\Delta G^\circ$  та калориметрично вимірюваною величиною  $\Delta H^\circ$  відповідно до (2.2). Калориметричні методи є достатньо точні, однак вимагають затрати значних зусиль.

На відміну від процесів хімічного утворення речовин, набагато складнішими є процеси їхніх фізико-хімічних перетворень. Розглянемо методи термодинамічного дослідження таких процесів. У технології мікроелектроніки до найважливіших завдань металознавства належать розроблення, виготовлення та дослідження матеріалів, склад і властивості яких значною мірою залежать від умов їх виготовлення, наприклад, алюмінієвого сплаву АКГо-1-1, який використовують для металізації верхнього рівня субмікронних структур ВІС на основі кремнієвої технології. Важлива інформація для розуміння властивостей таких матеріалів, які іще називають бертолідами (сплави та інтерметалеві сполуки), може бути отримана за допомогою вимірювання термодинамічних параметрів стану в процесі одержання матеріалу згідно з реакцією



де  $x, y$  – величини, які змінюються в доволі широких межах.

Під час термодинамічного дослідження бертолідів здебільшого оцінюється не параметр стану  $Z$ , а власне його зміна  $\Delta Z$  в процесі фізико-хімічного перетворення речовини. В цьому випадку числові параметри

фізико-хімічного перетворення можуть бути визначені експериментально для будь-якої величини  $\Delta Z$ , як і у випадку процесів хімічного перетворення. Розглянутий вище другий варіант визначення величини  $\Delta Z$  шляхом вимірювання рівноважних активностей може бути використаний також і для опису фізико-хімічних процесів перетворення речовини. Для цього достатньо вимірювати активність  $a_A$  тільки одного компонента бертоліду – А. Активність  $a_B$  другого компонента (В) розраховують на основі залежності вимірної активності  $a_A$  від її мольної долі ( $x_A$  – мольна доля компонента А):

$$\ln a_B = -\frac{x_A}{x_B} P_u a_A + \int_0^{x_A} \ln a_A d\left(\frac{x_A}{x_B}\right). \quad (2.11)$$

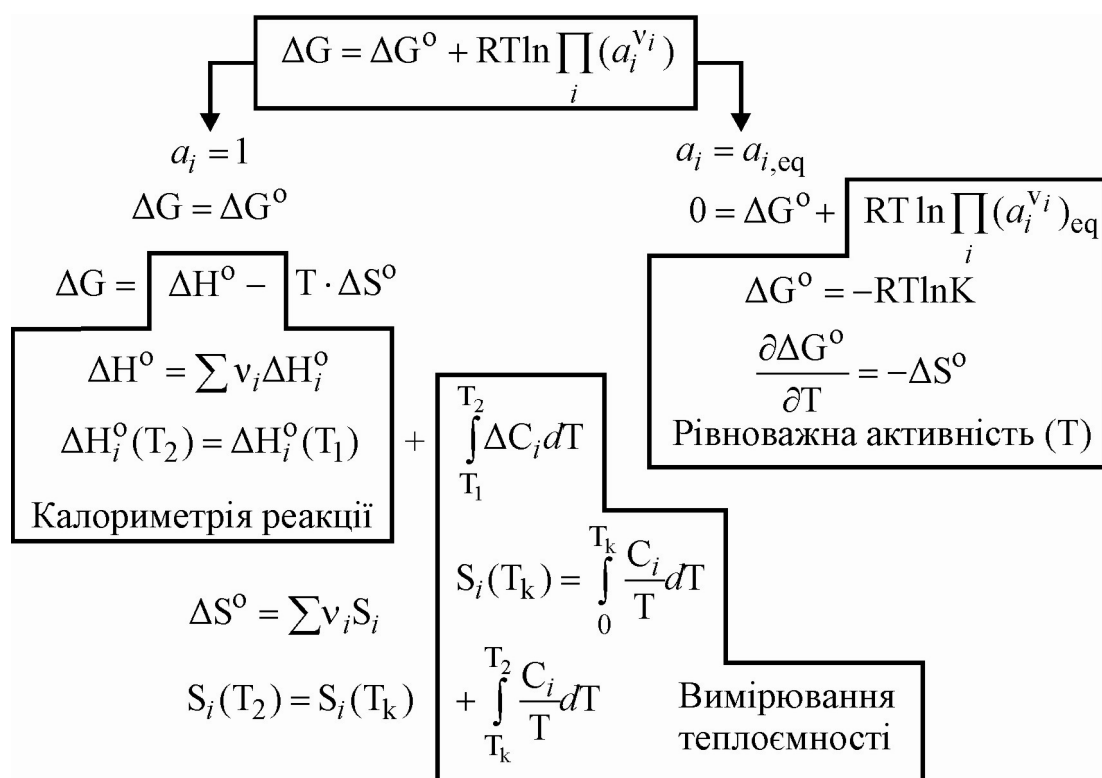
Якщо визначено залежність від температури та тиску обох величин активності  $a_A$  і  $a_B$ , то можна розрахувати всі інші мольні параметри:

$$\begin{aligned} \Delta G_i &= RT \ln a_B; & \Delta S_i &= -R \ln a_B - RT \left( \frac{\partial \ln K \cdot x_B}{\partial T} \right) a_{i,P}; \\ \Delta H_i &= -RT^2 \left( \frac{\partial \ln K \cdot x_B}{\partial T} \right) a_{i,P}; & \Delta V_i &= -RT \left( \frac{\partial \ln K \cdot x_B}{\partial P} \right) a_{i,T}, \end{aligned} \quad (2.12)$$

що в результаті дозволяє визначити числове значення  $\Delta Z$ :

$$\Delta Z = x_A \Delta Z_A + x_B \Delta Z_B. \quad (2.13)$$

Калориметричні дослідження процесів перетворення речовини, вимірювання температурної залежності теплоємності та вимірювання рівноважних параметрів стану являють собою найефективнішу експериментальну



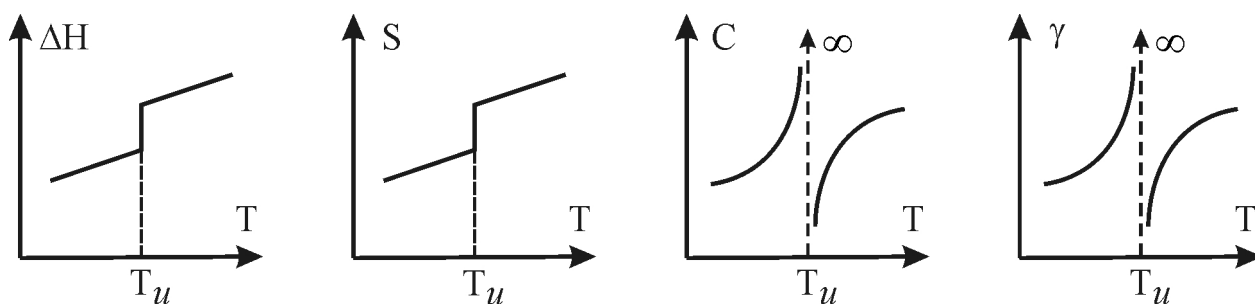
**Рис. 2.4.** Схема методів термодинамічного дослідження процесів фізико-хімічного перетворення речовин

методику термодинамічних досліджень у технології бертолідів (рис. 2.4). Вона дозволяє пояснювати властивості розчинів та інтерметалевих сполук, зокрема електродних сплавів, а також явища корозії алюмінієвої металізації субмікронних ВІС.

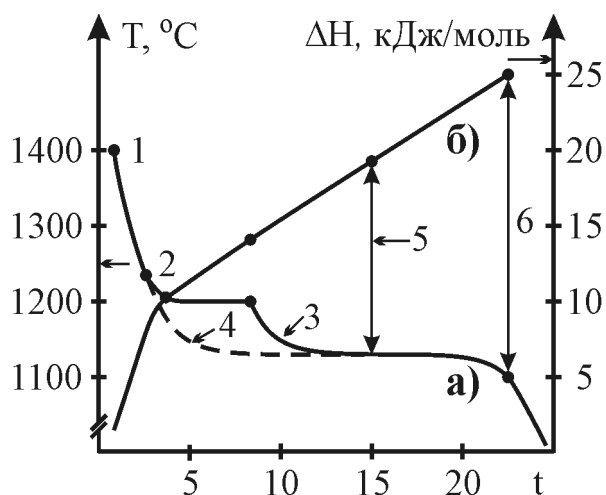
До процесів фізичного перетворення речовини відносять такі, під час яких відсутні будь-які хімічні реакції, а відбувається тільки зміна фазового складу, структури чи електронної будови, наприклад, перекристалізація полікремнію в монокремній, формування силіцидно-поліцидних шарів температурним чи фотонним відпалом, активація імплантованих домішок тощо. Щодо фізичних процесів у металевих системах маємо такі типи фазових перетворень: зміна структури ґратки, плавлення, випаровування, сублімація, отримання евтектичного сплаву та зміна структури, а саме: впорядкованість, алотропічні перетворення, рекристалізація, гетерування дефектів, компенсація домішок в GaAs тощо. Для всіх процесів фізичного перетворення речовини загальним є те, що вони відбуваються за певної температури  $T_u$  або у вузькому інтервалі температур і характеризуються суттєвою зміною термодинамічних параметрів стану, тому для їхнього дослідження також використовують термодинамічні методи.

Фазові перетворення першого роду (за температури  $T_u$ ) характеризуються стрибкоподібною змінною ентальпії, ентропії та об'єму в той час, як теплоємність чи термічне розширення не мають визначеної величини і наближаються до нескінченності (рис. 2.5). При фазовому перетворенні другого роду всі параметри (крім ентальпії) змінюються аналогічним чином, однак ентальпія системи залишається незмінною (теплота не виділяється та не поглинається). При дослідженні термодинамічних параметрів стану можна зробити важливі висновки щодо енергетичної зміни ентальпії  $\Delta H$ , пов'язаної з процесом перетворення речовини, та зміни порядку – ентропії  $\Delta S$ , тобто щодо характеру перебігу процесу перетворення.

Дослідження процесів фізичного перетворення речовини здійснюють у визначеному інтервалі температур та упродовж деякого часового проміжку. В якості вимірювального сигналу використовують зміну ентальпії та теплоємності, що характеризує перебіг процесу зміни фазового складу речовини. За допомогою такої методики можна якісно, а інколи й кількісно визначити особливості реальної структури. Це зокрема відноситься до процесу виро-



**Рис. 2.5.** Зміна параметрів стану  $\Delta H$ ,  $S$ ,  $C$  і  $\gamma$  (об'ємне термічне розширення) під час фазового переходу першого роду



**Рис. 2.6.** Крива охолодження (а) та відповідна їй крива ентальпії (б) для процесу лиття: 1) лиття; 2) початок тверднення; 3) нерівноважний стан; 4) рівноважний стан; 5) евтектична реакція; 6) кінцеве тверднення

щування зливків монокремнію методом Чохральського чи зонного плавлення. Типовий перебіг такого процесу демонструє рис. 2.6. Розроблену на цій основі технологічну калориметрію використовують для якісного контролю основних етапів процесу лиття.

Таким чином, можна зробити висновок, що ентальпія та теплоємність є важливими термодинамічними параметрами процесів фізичних перетворень фаз речовини, серед яких основну роль відіграють процеси нагрівання та охолодження. Такі процеси можна реалізовувати за певним програмним алгоритмом з використанням калориметричних методів вимірювання. Саме завдяки таким особливостям процесу перетворення фаз сучасне промислове устаткування для вирощування

монокристалів кремнію чи арсеніду галію є повністю автоматизованим.

### 2.3. Принципи калориметрії

В цьому підрозділі розглянемо загальні принципи, типові та деякі спеціальні технологічні схеми калориметричних досліджень, а також методи опрацювання отриманих даних, які являють значний інтерес для вирішення завдань електронного матеріалознавства в субмікронній технології ВІС.

Калориметрією називається сукупність методів та засобів вимірювання теплових ефектів, які супроводжують процеси різної природи. В субмікронній технології ВІС калориметричні методи застосовують для дослідження хімічних процесів утворення речовин (сполук) та фізичні процеси утворення фаз чи фазових переходів. Всі відомі калориметричні методи базуються на основній формулі калориметрування

$$dQ = C(T) \cdot dT, \quad (2.14)$$

за допомогою якої можна визначити теплоємність  $C(T)$  або величину зміни ентальпії  $dH$  процесу (за умови його ізобарності) шляхом вимірювання обмінної теплоти  $dQ$ :

$$dH = TdS = dQ. \quad (2.15)$$

Калориметричні методи вимірювань та устаткування надзвичайно різноманітні, оскільки підхід до вирішення калориметричних завдань залежить як від типу досліджуваного процесу, так і від умов його перебігу. Вичерпної та загальноприйнятої класифікації калориметрів і методів не існує. Все ж таки виділяють деякі загальні ознаки (характеристики) калориметричних систем, які можна використати для їхньої класифікації. До



таких ознак слід віднести:

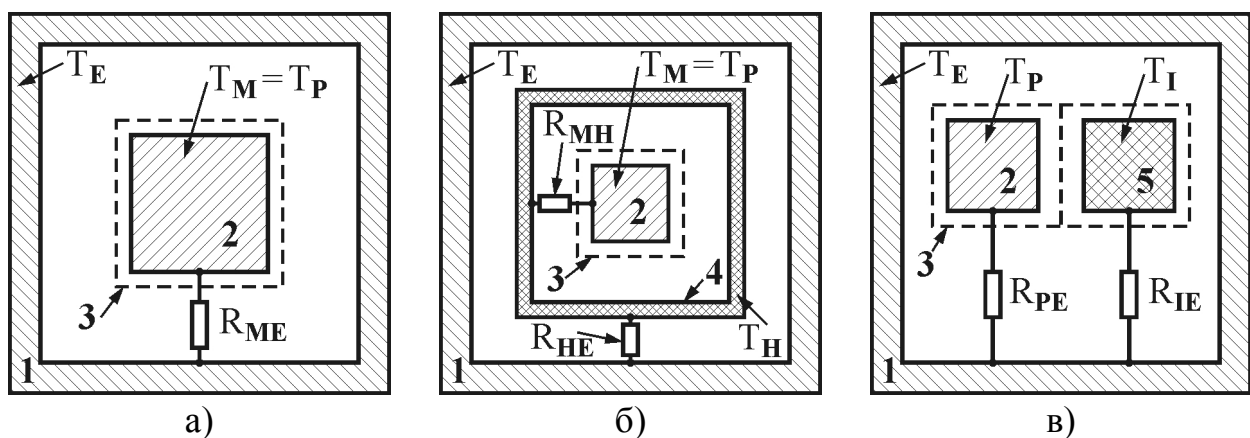
- а) метод калориметричного вимірювання;
- б) принцип конструкції приладу;
- в) режим (умови) проведення вимірювань.

Назва калориметра, яка відображає метод і режим вимірювання, а також принцип конструкції, дає доволі повне уявлення щодо конкретного приладу. Крім того, кожний калориметр можна охарактеризувати термінами, які вказують на специфіку функціонування чи конструкції приладу, наприклад: калориметр згоряння, проточний калориметр, бомбовий калориметр тощо.

Розрізняють два основні методи вимірювання: в першому – теплота досліджуваного процесу компенсується теплотою фазового переходу, теплотою термоелектричних явищ (ефекти Джоуля, Пельтьє) чи теплотою іншого хімічного процесу; в другому – теплота досліджуваного процесу визначається за величиною зміни температури  $T(t)$  упродовж експерименту або різниці температур  $\Delta T$  між двома точками калориметричного простору.

За принципом конструкції розрізняють калориметри з однією калориметричною системою (прості та з охоронною допоміжною оболонкою) і диференційні (подвійні) калориметри.

Простий калориметр (рис. 2.7, а) являє собою деякий об'єм  $M$ , обмежений внутрішньою оболонкою, в якому розташовується система досліджуваних взірців  $P$  та відбуваються теплові явища. Теплота, яка виділяється або поглинається в цьому калориметричному об'ємі, призводить до зміни його температури  $T_M$ , внаслідок чого виникає теплообмін із зовнішньою оболонкою (зовнішнім середовищем)  $E$  з температурою  $T_E$ . Зовнішня оболонка, в свою чергу, може бути закритою, тобто температура цієї оболонки відрізняється від температури оточуючого її середовища, або являє собою це зовнішнє середовище. Якщо температури калориметричного об'єму та зовнішньої оболонки не надто відрізняються між собою, то можна знехтувати їхнім тепловим випромінюванням. Тоді теплообмін між калори-



**Рис. 2.7.** Конструкції калориметрів: а) простого; б) з допоміжною охоронною оболонкою; в) диференційного. 1) зовнішня оболонка; 2) калориметричний об'єм з системою взірців; 3) внутрішня оболонка з системою вимірювання температури; 4) допоміжна (охоронна) оболонка; 5) система еталонів

метричним об'ємом та зовнішньою оболонкою, згідно з законом Ньютона-Ріхмана, буде визначатися різницею температур між ними та геометричними розмірами і фізичними властивостями речовини, яка їх розділяє:

$$dQ_{ME} = \Lambda_{ME} \cdot (T_M - T_E) \cdot dt, \quad (2.16)$$

де  $\Lambda_{ME}$  – константа теплообміну, яка характеризує сумарну теплопровідність середовища між внутрішньою та зовнішньою оболонками калориметру.

Замість сумарної теплопровідності, набагато частіше використовують обернену до неї величину, яка називається тепловим опором  $R_{ME} = 1/\Lambda_{ME}$ . Тепловий опір є доволі зручною величиною, оскільки у випадку складних калориметричних систем його розрахунок здійснюється з урахуванням теплових опорів частин цих систем за формулами, аналогічними тим, за якими обчислюють сумарний електричний опір паралельно чи послідовно з'єднаних електричних опорів. На рис. 2.7, а - в теплові опори  $R^{**}$  між частинами калориметра зображені у вигляді електричних опорів, однак це не означає, що таке електричне з'єднання дійсно існує. Також слід зауважити, що сумарна теплопровідність будь-якого середовища, а відповідно і його тепловий опір, здебільшого не є сталими і в більшій чи меншій мірі залежать від температури середовища.

З метою зменшення теплообміну між калориметричним об'ємом, в якому розташовується досліджувана система взірців, та зовнішньою оболонкою інколи розміщують допоміжну або так звану охоронну оболонку Н (рис. 2.7, б). За допомогою контролю температури цієї оболонки  $T_H$  та підбором відповідних теплових опорів  $R_{MH}$  та  $R_{HE}$  (вибором матеріалу теплоізоляції між оболонками) забезпечується необхідна величина теплообміну між внутрішньою та зовнішньою оболонками. Така система дає можливість ефективно реалізовувати різноманітні режими роботи калориметру.

Для зменшення затрат часу на виконання експерименту та для підвищення точності вимірювань часто використовують таку конструкцію калориметра, який містить одночасно як досліджувану систему взірців Р, так і порівняльну (інертну) систему еталонів І (рис. 2.7, в). Обидві системи взірців та еталонів перебувають за однакових термодинамічних умов, однак або не взаємодіють між собою, або така взаємодія в досліджуваному діапазоні температур зведена до мінімуму. Таку конструкцію калориметрів використовують для реалізації диференційних методів досліджень.

В будь-якому калориметрі такі його компоненти, як пристрої для вимірювання температури, нагрівачі, теплоізолятори, тримачі взірців розміщуються частково як у внутрішньому калориметричному об'ємі, так і в зовнішній оболонці. Ці компоненти беруть безпосередню участь у процесі теплообміну між основними частинами калориметру і можуть бути причиною суттєвих похибок вимірювання. Режими калориметричних досліджень визначаються, головним чином, поставленими експериментальними завданнями, типом та розмірами взірців, діапазонами температур, необхідною швидкістю проведення експерименту, конструкцією оболонок калориметру тощо. Всі існуючі калориметри поділяються на статичні та динамічні (скануючі), серед яких виділяють ізотермічні, ізоперибольні,

адіабатні, калориметри з тепловим потоком та диференційні.

З метою встановлення характерних особливостей кожного з режимів роботи та їхніх відмінностей розглянемо основне рівняння теплового балансу калориметра, яке отримаємо в такий спосіб. Для цього повернемося до основної формули калориметрування (2.14). Теплота  $dQ_P$ , яка виділяється чи поглинається взірцем P, внаслідок процесів теплообміну призводить до зміни температури всього калориметричного об'єму M на величину  $dT_M$ :

$$dQ_P = [C(T)_M + C(T)_P] \cdot dT_M, \quad (2.17)$$

де  $C(T)_M$  становить суму теплоємностей усіх компонентів, які беруть участь в теплообміні системи (тримачі взірців чи еталонів, термометри, нагрівачі (пічки) тощо), а  $C(T)_P$  – теплоємність досліджуваного взірця.

За незначної зміни температур теплоємність  $C(T)_M$  та  $C(T)_P$  можна розглядати як незалежні від температури сталі величини  $C_M$  та  $C_P$ , тому інтегруючи рівняння (2.17), отримаємо:

$$\Delta Q_P = (C_M + C_P) \cdot (T_2 - T_1). \quad (2.18)$$

Отже, для визначення теплоти  $\Delta Q_P$ , яка виділяється чи поглинається в процесі перетворення речовини взірця, слід виміряти зміну температури калориметричного об'єму системи  $\Delta T_M = T_2 - T_1$ , якщо в його межах забезпечено належну теплопровідність (рівномірний температурний розподіл) між всіма компонентами.

Величини  $C_M$  та  $C_P$  визначають за допомогою додаткового калібрування (повірки, визначення теплової константи) з використанням відомої кількості тепла  $\Delta Q_{II}^* = W \cdot \Delta t$ , яку, зазвичай, задають за допомогою електричного нагрівника (пічки) потужністю  $W$  упродовж часу  $\Delta t$ :

$$C_M + C_P = \Delta Q_{II}^* / \Delta T_M^*, \quad (2.19)$$

де величини, які вимірюються в процесі калібрування, позначені індексом \*.

Тоді для  $\Delta Q_P$ , згідно з (2.18), отримаємо

$$\Delta Q_P = (\Delta Q_{II}^* / \Delta T_M^*) \cdot (T_2 - T_1). \quad (2.20)$$

Невідому величину теплоємності  $C_M$  визначають згідно з (2.19) шляхом калібрування холостого калориметричного об'єму системи (за відсутності взірця), тобто  $C_P = 0$ . Таким чином, попередньо визначивши величини  $C_M$ ,  $\Delta Q_P$  та  $\Delta T_M = T_2 - T_1$ , розраховують величину  $C_P$ :

$$C_P = \Delta Q_P / \Delta T_M - C_M. \quad (2.21)$$

Для підвищення точності такого визначення  $C_P$  надзвичайно важливо забезпечити умову  $C_M \ll C_P$ .

В усіх випадках калориметричних вимірювань необхідно гарантувати надійний теплообмін винятково в межах калориметричного об'єму системи вимірювання. Реалізація такої вимоги в практичних експериментальних системах пов'язана зі значними труднощами, оскільки в більшості випадків неможливо повністю усунути тепловий потік  $dQ_{ME}$  (втрати тепла відповідно до (2.16)) між калориметричним об'ємом та зовнішньою оболонкою. Внаслідок цього тепло  $\Delta Q_P$ , яке обмінюється у вимірювальному об'ємі, лише частково проявляється у вигляді зміни температури  $\Delta T_M$ , а інша його частина обмінюється із зовнішньою оболонкою:

$$dQ_P = (C_M + C_P) \cdot dT_M + dQ_{ME}. \quad (2.22)$$

Величина  $dQ_{ME}$  для більшості калориметричних систем описується відповідно до закону Ньютона-Ріхмана (2.16), тому вираз для сумарного калориметричного потоку матиме такий вигляд:

$$dQ_P = (C_M + C_P) \cdot dT_M + \Lambda_{ME} \cdot [T_M(t) - T_E(t)] \cdot dt, \quad (2.23)$$

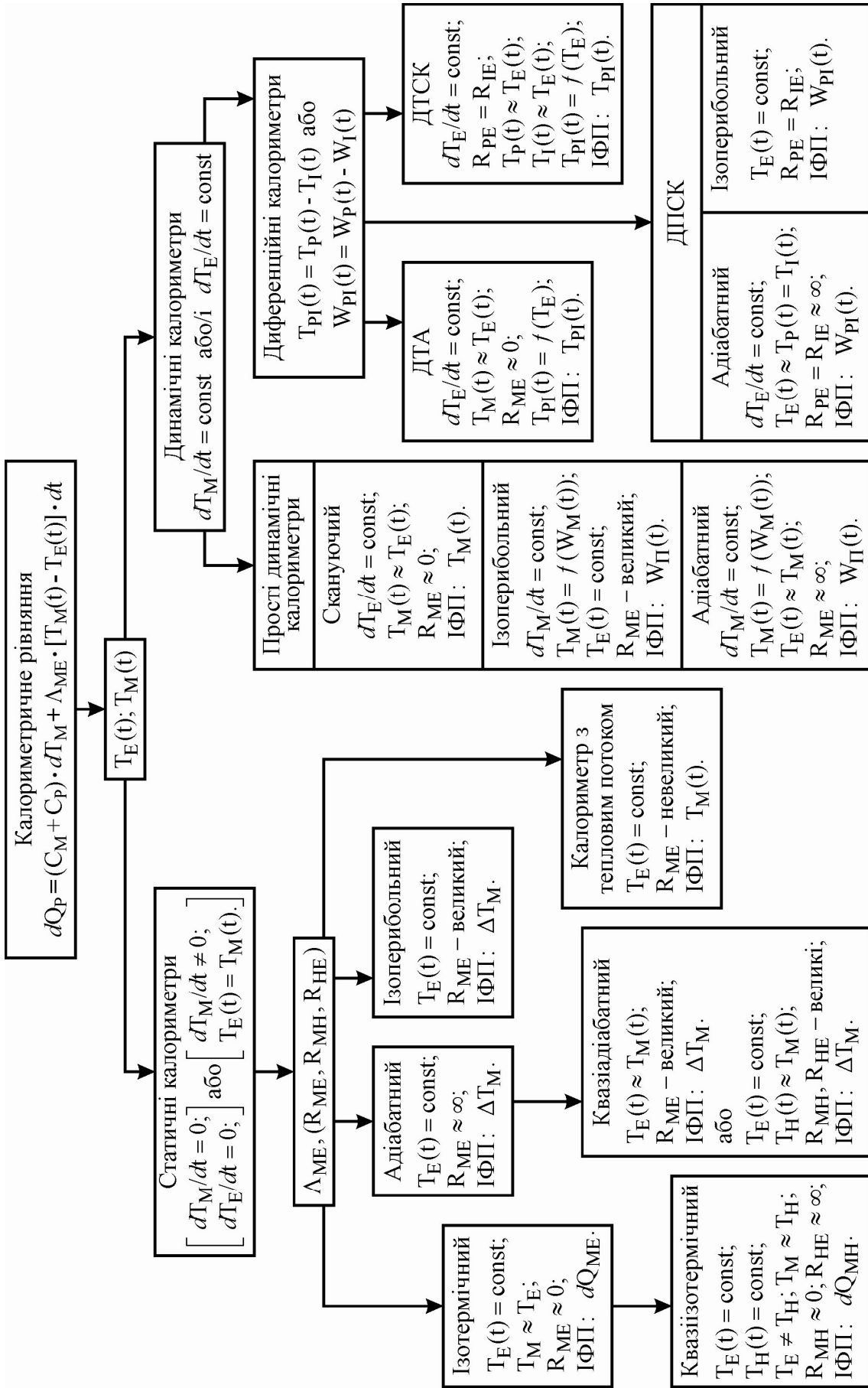
де  $\Lambda_{ME}$  – константа теплообміну, яка пов'язана з тепловим опором співвідношенням  $R_{ME} = 1 / \Lambda_{ME}$ ,  $T_M(t)$  та  $T_E(t)$  – змінні в часі температури калориметричного об'єму та зовнішньої оболонки відповідно. Формула (2.23) є основним рівнянням калориметрії, її можна використати для класифікації режимів роботи калориметрів, як показано на рис. 2.8.

#### 2.4. Статичні калориметри

Статичні класичні калориметри можуть працювати в декількох режимах, однак основною їхньою умовою є стале, незмінне в часі значення температури зовнішньої оболонки  $T_E(t) = \text{const}$ . За допомогою термостату чи пічки температури калориметричного об'єму або допоміжної оболонки можуть як змінюватися, так і, навпаки, залишатися незмінними. До цієї групи калориметрів належать ізотермічні, адіабатні та ізоперибольні калориметри, а також калориметри з контрольованим тепловим потоком.

Найпростішими за конструкцією є ізотермічні калориметри (рис. 2.7, а). В цьому режимі підтримуються сталими та рівними температури калориметричного об'єму і зовнішньої оболонки  $T_M = T_E = \text{const}$ . Такий стан можна забезпечити тільки в тому випадку, якщо між обома частинами калориметра термічний опір  $R_{ME}$  нескінченно малий, а зовнішня оболонка володіє нескінченною теплоємністю. В реальних калориметрах зазначені умови не можуть бути реалізовані, тому в процесі ізотермічних вимірювань слід здійснювати компенсацію теплового потоку від калориметричного об'єму, в якому виділяється чи поглинається теплота. Така компенсація здійснюється за рахунок теплоти фазового переходу або термоелектричного ефекту робочої речовини зовнішньої оболонки калориметра, наприклад, за рахунок танення льоду (класичний калориметр Бунзена). Тоді мірою теплоти, виділеної взірцем, є кількість речовини зовнішньої оболонки, яка перейшла в інший фазовий стан (для наведеного прикладу – води). Ідеально ізотермічні умови  $T_M = T_E = \text{const}$  насправді не забезпечують появу теплового потоку, тому всі реальні ізотермічні калориметри насправді працюють в квазіізотермічному режимі  $T_E = \text{const}$ ,  $T_M \approx T_E$ .

Ізотермічні калориметри також будують за схемою, показаною на рис. 2.7, а, тобто з використанням допоміжної охоронної оболонки. В цьому разі температури калориметричного об'єму та допоміжної оболонки збігаються:  $T_M = T_H = \text{const}$ , а температура зовнішньої оболонки має інше значення, однак також стала:  $T_E = \text{const}$ ,  $T_E \neq T_H$ . Для реалізації таких умов роботи калориметра слід використовувати теплоізолятор з високим тепловим опором  $R_{HE}$  між зовнішньою та допоміжною оболонками, а також забезпечити



**Рис. 2.8.** Класифікація калориметрів за принципом дії та умовами поширення теплового потоку.  
(ІФП – інформативна функція або параметр)

низьке значення теплового опору  $R_{MH}$  (хороший тепловий контакт) між калориметричним об'ємом і допоміжною оболонкою. Такі калориметри використовують тоді, коли температура фазового переходу робочої речовини допоміжної оболонки значно відрізняється від температури оточуючого середовища.

Ізотермічні калориметри в технології ВІС застосовують для дослідження швидких термічних процесів, наприклад, швидкого фотонного відпаду імплантованих шарів з метою активації домішок.

В адіабатних калориметрах, на відміну від ізотермічних, повністю відсутній теплообмін між калориметричним об'ємом та зовнішньою оболонкою. Таких умов можна досягнути декількома способами: 1) реакцію з взірцем здійснюють настільки швидко, що за час вимірювання теплота  $\Delta Q_p$  не встигає розсіюватися; 2) калориметричний об'єм ізолюють від зовнішньої оболонки речовиною з нескінченно високим термоопором (нульовою теплопровідністю); 3) температуру зовнішньої оболонки під час вимірювання підтримують на рівні температури калориметричного об'єму, тобто  $T_M(t) = T_E(t)$ .

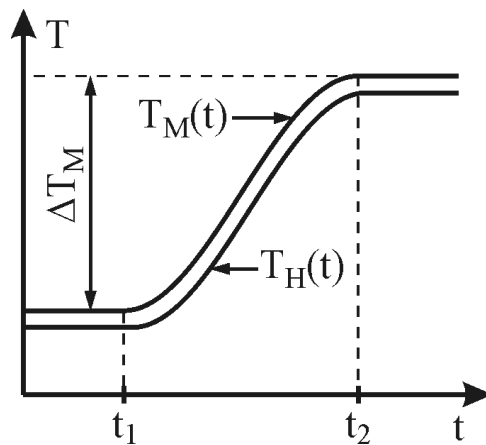
Практична реалізація перших двох способів передбачає використання схеми (а) на рис. 2.7. Однак ідеальний адіабатний процес можна реалізувати тільки за умови  $1/R_{ME} = \Lambda_{ME} = 0$ , забезпечити яку практично неможливо, оскільки реальна теплоізоляція завжди має деяку, відмінну від нуля теплопровідність. Крім того, у випадку високих температур, навіть незначна різниця температур  $T_{ME} = T_M - T_E$  може призводити до появи суттєвого теплового потоку, зумовленого тепловим випромінюванням, величина якого пропорційна  $T_{ME} \cdot (T_M)^3$ . Перший спосіб також незастосовний для дослідження перебігу повільних теплових процесів.

У цьому випадку використовують третій спосіб, який передбачає однакові температури калориметричного об'єму та зовнішньої оболонки. Для забезпечення таких умов за допомогою спеціальної системи відслідковують температуру  $T_M(t)$  калориметричного об'єму, а температуру зовнішньої оболонки за допомогою нагрівача підтримують на рівні  $T_E(t) = T_M(t)$ . Якщо навпаки, необхідно охолодити зовнішню оболонку, то таке охолодження можна здійснити за допомогою, наприклад, потоку холодної пари азоту.

В більшості калориметрів зовнішня оболонка має значну теплоємність, а отже, велику теплову інертність. Крім того, вона, зазвичай, практично не ізольована від оточуючого середовища, що також збільшує її теплову інертність. Якщо температура  $T_M$  всередині калориметричного об'єму швидко змінюється, то забезпечити адіабатність процесу можна тільки шляхом використання допоміжної оболонки  $H$  з низькою теплоємністю (рис. 2.7, б), яку розміщують між калориметричним об'ємом та зовнішньою оболонкою калориметра, а теплова ізоляція між всіма вказаними оболонками має великі теплові опори  $R_{MH}$  і  $R_{HE}$ .

Оскільки в цьому випадку тепловий потік між калориметричним об'ємом і допоміжною оболонкою практично відсутній, то тепло  $\Delta Q_p$ , яке обмінюється в системі вимірювання, повністю проявляється у вигляді зміни

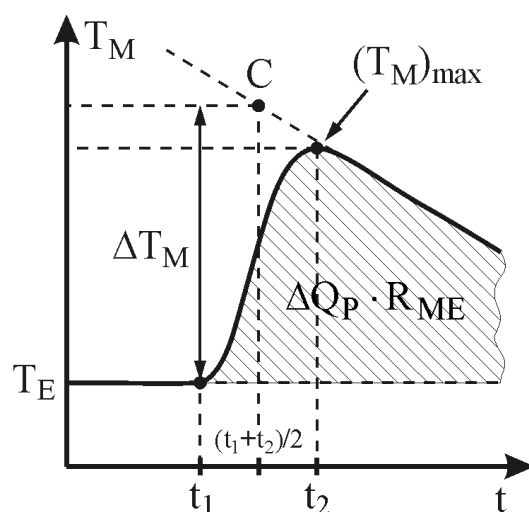
температури  $\Delta T_M = T_M(t_2) - T_M(t_1)$ . Тоді, відповідно до (2.21) - (2.23), можна легко розрахувати як  $\Delta Q_P$ , так і  $C_P$ . Адіабатний режим калориметра забезпечують за допомогою спеціальних електронних схем, які неперервно контролюють різницю температур між калориметричним об'ємом та допоміжною оболонкою і формують різницевий сигнал для керування нагріванням електричної пічки допоміжної оболонки. В зв'язку з цим та внаслідок теплової інерційності такої системи, температури калориметричного об'єму і допоміжної оболонки відрізнятимуться на деяку величину  $\Delta T_{MH}(t) = T_H(t) - T_M(t) \neq 0$ . Саме тому такий режим роботи калориметра називається квазіадіабатним. Термокінетична діаграма такого калориметра зображена на рис. 2.9.



**Рис. 2.9.** Термокінетична діаграма квазіадіабатного калориметра

Ізоперібольні калориметри є найпростішими за принципом дії, оскільки не вимагають допоміжних чи керуючих систем, а незначний теплообмін калориметричного об'єму із зовнішньою оболонкою доволі просто враховується шляхом деякої корекції  $\Delta T_M$ . В цьому режимі температура зовнішньої оболонки підтримується сталою  $T_E = \text{const}$  упродовж всього експерименту (саме тому режим називається ізоперібольним), в той час, як температура калориметричного об'єму змінюється, сягаючи максимального значення  $(T_M)_{\text{max}}$ . Завдяки достатньо великому, однак сталому значенню теплового опору  $R_{ME}$  між калориметричним об'ємом та зовнішньою оболонкою, теплообмін між ними залежить тільки від різниці температур  $T_M(t) - T_E$  і фактично є функцією  $T_M(t)$ . Такий теплообмін можна врахувати попереднім калібруванням калориметра (визначивши  $R_{ME}$ ).

Типову термокінетичну діаграму  $T_M(t)$  ізоперібольного калориметра демонструє рис. 2.10. До початку експерименту температури калориметричного об'єму та зовнішньої оболонки однакові  $T_M = T_E$ . В момент часу  $t_1$  починається виділення тепла  $\Delta Q_P$  в системі взірця, яке триває деякий скінчений час. Тут слід розрізняти три типи теплових імпульсів, які можуть виділятися взірцем у калориметричному об'ємі: короткочасний імпульсний, тривалий скінченний та тривалий нескінченний. В останньому випадку



**Рис. 2.10.** Термокінетична діаграма ізоперібольного калориметра

маємо варіант калориметра з тепловим потоком, у перших двох слід враховувати сумарну теплову інерційність калориметричного об'єму, системи взірця та системи вимірювання температури. Така інерційність призводить до того, що температура калориметра  $T_M(t)$  зростає з початку імпульсу  $t_1$  не тільки до тих пір, поки імпульс триває, а ще деякий час (до  $t_2$ ), упродовж якого процес теплообміну як всередині калориметричного об'єму, так і між цим об'ємом та зовнішньою оболонкою не вирівнюються.

Подальша зміна температури системи вимірювання (після  $t_2$ ) визначається різницею температур  $T_M(t) - T_E$  та тепловим опором  $R_{ME}$ . Внаслідок спаду  $T_M(t)$  процес теплообміну із зовнішньою оболонкою дедалі зменшується, тому температура  $T_M$  дуже повільно наближається до  $T_E$ . Виділена упродовж імпульсу теплота  $\Delta Q_P$  пропорційна сумарній площі під кривою  $T_M(t) - T_E$ :

$$\Delta Q_P = (1/R_{ME}) \int_{t_1}^{\infty} (T_M(t) - T_E) dt . \quad (2.24)$$

На практиці здебільшого визначають максимальну зміну температури  $\Delta T_M$  шляхом екстраполяції кривої  $T_M(t) - T_E$  назад до моменту часу  $(t_2 - t_1)/2$  (точка С). Далі, згідно з (2.18) - (2.21), можна розрахувати шукані параметри  $\Delta Q_P$  чи  $C_P$ . Точність такого обчислення не є надто висока, тому з метою її підвищення слід скористатися виразом (2.23).

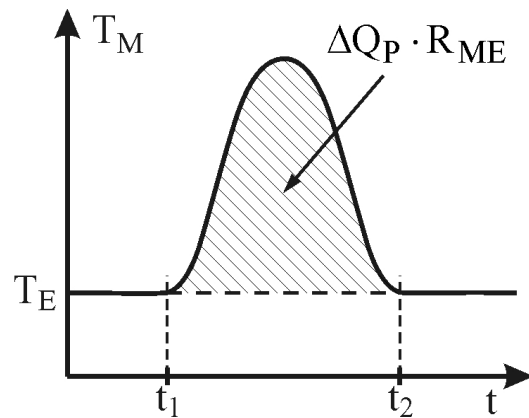
Практична реалізація ізоперибольного калориметра передбачає схему, показану на рис. 2.7, а. Сучасні ізоперибольні калориметри обладнані мікроконтролерними системами контролю температури та програмним забезпеченням, яке дозволяє враховувати всі особливості зміни температури  $T_M(t)$ , здійснювати калібрування та обчислення шуканих параметрів взірців з високою точністю та експресністю.

Калориметри з тепловим потоком передбачають визначення теплоти досліджуваного процесу за величиною зміни різниці температур  $\Delta T_{ME}(t)$  між двома точками калориметричного простору упродовж експерименту. Від ізоперибольних калориметрів вони відрізняються тим, що тепловий опір  $R_{ME}$  між калориметричним об'ємом та зовнішньою оболонкою має невелике, однак фіксоване значення. Така величина опору забезпечується за допомогою окремого теплового каналу з матеріалу відомої теплопровідності  $\Lambda_{ME} = 1/R_{ME}$  та геометричних розмірів у той час, як весь залишковий простір між калориметричним об'ємом та зовнішньою оболонкою заповнюється матеріалом з низькою теплопровідністю. Завдяки цьому теплота  $\Delta Q_P$ , яка виділяється (поглинається) взірцем, обмінюється із зовнішньою оболонкою винятково вздовж вказаного теплового каналу та за доволі незначний (порівняно з ізоперибольним калориметром) час.

Термокінетична діаграма калориметра з тепловим потоком показана на рис. 2.11. До початку експерименту температури калориметричного об'єму та зовнішньої оболонки рівні між собою ( $T_M = T_E$ ). В момент часу  $t_1$  взірець виділяє тепловий імпульс, що призводить до зростання температури калориметричного об'єму  $T_M(t)$  та появи теплообміну, зумовленого різницею



температур  $T_M(t) - T_E$ . Оскільки теплопровідність каналу висока, то через деякий час після закінчення теплового імпульсу вся теплота цього імпульсу  $\Delta Q_P$  проходить уздовж теплового каналу, в результаті чого температура  $T_M(t)$  знову стає рівною  $T_E$ . Таким чином, величина  $dT_M$  в рівнянні (2.23) рівна нулю, а значення  $\Delta Q_P = \Delta Q_{ME}$  визначається інтегруванням енергетичного потоку  $\Lambda_{ME} \cdot [T_M(t) - T_E] \cdot dt$  в межах  $[t_1, t_2]$  і фактично пропорційне площі, заштрихованій на рис. 2.11. Сучасні калориметри здійснюють таке інтегрування за допомогою вбудованих мікроконтролерів із використанням чисельних методів, що забезпечує високу точність результату обчислень.



**Рис. 2.11.** Термокінетична діаграма калориметра з тепловим потоком

Калориметри з тепловим потоком використовують для дослідження всіх видів перетворення речовини і застосовні для повільно змінних процесів у діапазоні температур  $100 \div 2000$  К. Система взірців для такого класу калориметрів має об'єм  $1 \div 100$  см<sup>3</sup>.

## 2.5. Динамічні (скануючі) калориметри

Скануючими називають такі калориметри, в яких температура зовнішньої оболонки або (і) калориметричного об'єму змінюється з деякою сталою швидкістю (зазвичай в межах  $10^{-2} \div 10^2$  К/хв). Тому такі калориметри використовують для дослідження процесів перетворення речовини, які відбуваються зі зміною температури. Використання високих швидкостей зміни температури дозволяє досліджувати взірці невеликої маси (від 1 мг до 1 г), що особливо важливо з огляду на експресність методу. Зазвичай використовують сканування зі збільшенням температури в часі (нагрівання), оскільки зворотне сканування (охолодження) забезпечити набагато складніше. Розрізняють три способи сканування:

1. Сканування температури зовнішньої оболонки. В деякому відношенні такий режим є модифікацією ізотермічного калориметра. В цьому режимі температура зовнішньої оболонки змінюється лінійно за законом  $T_E(t) = (T_E)_0 + \alpha \cdot t$ , де  $(T_E)_0$  – початкова температура,  $\alpha$  – швидкість нагрівання. Термічний опір між зовнішньою оболонкою та калориметричним об'ємом має мале скінченне значення, тому температура калориметричного об'єму  $T_M(t)$  також буде змінюватися в часі, однак з деяким запізненням відносно температури зовнішньої оболонки. Залежність  $T_M(t)$  є інформативною функцією такого режиму дослідження.

2. В адіабатному скануючому режимі температури калориметричного об'єму та зовнішньої оболонки змінюються з деякою сталою швидкістю  $\alpha$  і залишаються однаковими упродовж усього експерименту. Термічний опір  $R_{ME}$  між цими частинами калориметра має дуже високе значення. За таких

умов кількість теплоти  $W_{\Pi}(t)$  (потужність нагрівника), яка витрачається на нагрівання внутрішнього об'єму калориметра з метою забезпечення рівності температур  $T_M(t) = T_E(t)$ , залежить від додаткового поглинання чи виділення тепла взірцем і може використовуватися в якості інформативної функції.

3. В ізоперибольному скануючому режимі температура зовнішньої оболонки залишається сталою  $T_E = \text{const}$ , а температура калориметричного об'єму змінюється зі сталою швидкістю  $T_M(t) = (T_M)_0 + \alpha \cdot t$ . Термічний опір  $R_{ME}$  має високе фіксоване значення. В цьому режимі інформативною функцією також є часова залежність потужності нагрівника  $W_{\Pi}(t)$ , як і для адіабатного скануючого режиму.

Дослідження за допомогою скануючих калориметрів, калориметричний об'єм яких містить тільки один взірець і які побудовані за схемами, показаними на рис. 2.7, а, б, називають простим термічним аналізом (ПТА). У цьому випадку для отримання інформації щодо термодинамічних параметрів взірця слід дослідити першу чи вищі похідні їхніх інформативних функцій ( $T_M(t)$  чи  $W_{\Pi}(t)$ ). Однак значно простішими та точнішими є скануючі калориметри, побудовані за диференційною схемою (рис. 2.7, в), в калориметричному об'ємі яких за однакових термодинамічних умов містяться як взірець, так і еталон порівняння. В таких калориметрах інформативним параметром є різниця сигналів, отриманих від взірця та еталона. Саме такі калориметри використовують для досліджень матеріалів та процесів у сучасній технології ВІС.

## 2.6. Диференційні скануючі калориметри

Диференційна скануюча калориметрія виникла в результаті розвитку методу диференційного термічного аналізу (ДТА, англ.: Differential Thermal Analysis), який уперше був застосований в калориметрі Сайкса та пірометрі Курнакова.

ДТА реалізують за допомогою простого калориметра зі скануванням температури зовнішньої оболонки (рис. 2.12). При цьому одночасно реєс-

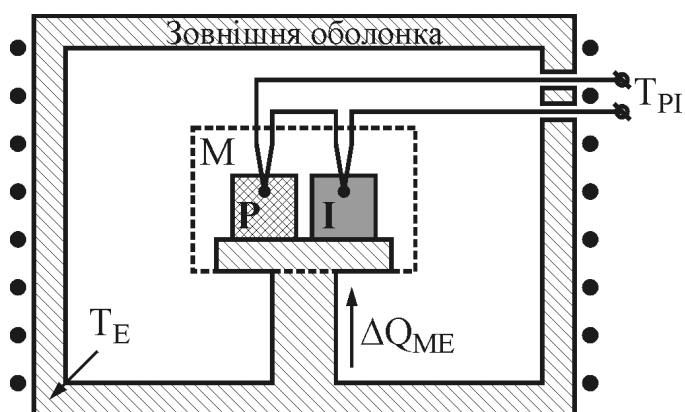


Рис. 2.12. Схема калориметра за принципом ДТА

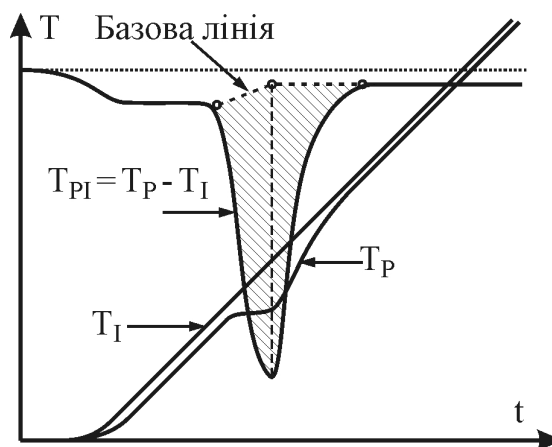


Рис. 2.13. Типова термокінетична діаграма, отримана методом ДТА

трукують температуру досліджуваного взірця і різницю температур взірця Р та еталону І, які перебувають за однакових термодинамічних умов у єдиному калориметричному об'ємі. Це означає, що між взірцем та еталоном існує деякий теплообмін, а будь-які фазові переходи речовини взірця проявляються у вигляді різниці температур  $T_{PI}(t) = T_P(t) - T_I(t)$ . Очевидно, що матеріал еталону вибирають таким чином, щоби ця речовина в досліджуваному діапазоні температур не зазнавала жодних фазових переходів.

Для вимірювання різниці температур використовують диференційну термопару, яка являє собою дві ідентичні термопари, з'єднані послідовно таким чином, що напруги на виводах цих термопар взаємно компенсують одна одну. Однією з термопар реєструють температуру взірця, другою – температуру еталона. Результуюча напруга диференційної термопари пропорційна різниці цих температур ( $T_{PI}$ ).

Завдяки достатньо високій теплопровідності між зовнішньою оболонкою і калориметричним об'ємом, температура еталона змінюється з тією ж швидкістю, що і температура зовнішньої оболонки  $T_E(t)$ , однак з деяким запізненням. Зміна ентальпії  $\Delta H$  внаслідок процесу перетворення речовини взірця і наступний теплообмін між взірцем та еталоном або різниця теплоємностей  $C_{PI} = C_P - C_I$  між ними призводять до появи різниці температур  $T_{PI} \neq 0$ . Загалом  $T_{PI} = f(T_P)$ , однак через те, що різниця температур  $T_{PI}$  незначна порівняно з температурою взірця, вважатимемо  $T_{PI} = f(T_I)$ . На практиці, зазвичай, вимірюють  $T_{PI} = f(T_E)$ , оскільки  $T_I$  мало відрізняється від  $T_E$ , яку задають за допомогою електронної схеми сканування температури зовнішньої оболонки. Аналіз отриманої діаграми  $T_{PI} = f(T_E)$  полягає у встановленні температур фазових переходів речовини взірця та кількості теплоти, яка обмінюється в системі взірець-еталон за характером виявлених піків та їхньою площею відносно базової лінії. Типова термодинамічна діаграма, отримана методом ДТА, має вигляд, показаний на рис. 2.13.

За допомогою методу ДТА можна визначати температури фазових переходів 1-го роду (плавлення, кристалізації, кипіння тощо), теплофізичних характеристик речовин (ентальпії, ентропії, теплоємності) та вивчати теплові ефекти хімічної взаємодії (окиснення, відновлення і т.і.) конденсованих речовин між собою або з газовою фазою в широкому діапазоні температур від 100 до 2700 К.

Недоліком ДТА є те, що для забезпечення однакових термодинамічних умов взірця та еталону вони обмінюються теплотою один з одним, тобто перебувають у тепловому контакті та не є термодинамічно ізольованими. Це призводить до виникнення похибок обчислень кількості питомої теплоти, яка виділяється (поглинається) взірцем у процесі фазового переходу чи фізико-хімічного перетворення речовини.

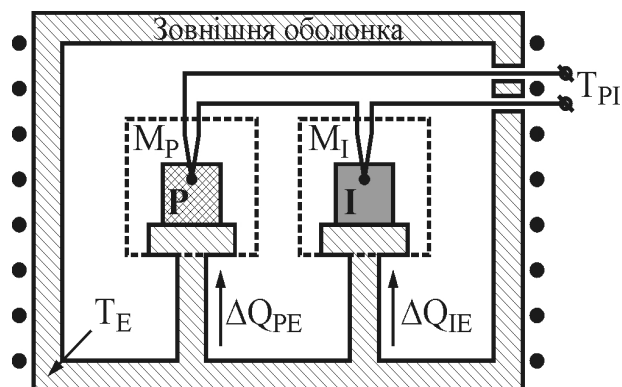
Диференційна термоскануюча калориметрія (ДТСК, англ.: Differential Thermal Scanning Calorimeter) позбавлена недоліків ДТА завдяки тому, що взірець та еталон термодинамічно ізольовані, тобто вони розміщуються в різних комірках, які фактично являють собою окремі калориметричні об'єми (рис. 2.7, в та 2.14), зв'язані із зовнішньою оболонкою калориметра власними

тепловими каналами  $R_{PE}$  та  $R_{IE}$ . За умови ідентичності комірок та рівності теплових опорів цих каналів  $R_{PE} = R_{IE}$  кількість теплоти, яка передається від зовнішньої оболонки відповідній комірці для забезпечення термосканування, визначається за формулами:

$$\Delta Q_{PE} = (T_E - T_P)/R_{PE} \text{ та } \Delta Q_{IE} = (T_E - T_I)/R_{IE}. \quad (2.25)$$

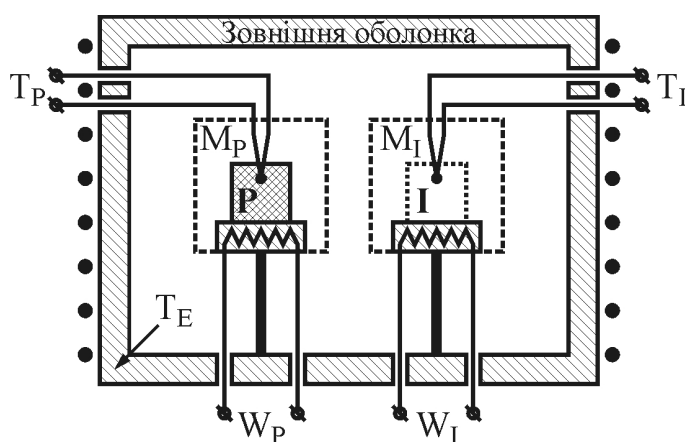
Різниця цих теплових потоків пропорційна  $T_{PI}$  і фактично рівна кількості теплоти  $\Delta Q_P$ , яку додатково виділяє (поглинає) речовина взірця в процесі фізико-хімічного перетворення чи фазового переходу, тобто

$$\Delta Q_P = \Delta Q_{PE} - \Delta Q_{IE} = (T_I - T_P)/R_{PE} = T_{PI}/R_{PE}. \quad (2.26)$$



**Рис. 2.14.** Схема диференційного термоскануючого калориметра

ДТА та ДТСК належать до методів динамічної теплопровідної калориметрії. Це означає, що незначну кількість досліджуваної теплоти  $\Delta Q_P$  на загальному тлі теплового потоку  $\Delta Q_{PE}$ , який забезпечує термосканування взірця, часто важко зафіксувати, незважаючи навіть на високу чутливість методу ДТСК. Крім того, вимірювання теплоємності взірця завжди вимагає



**Рис. 2.15.** Схема диференційного скануючого калориметра з компенсацією різниці потужностей

Термокінетичні діаграми, отримані методом ДТА та ДТСК, подібні між собою та реєструються подібним чином. Як і у випадку ДТА, інформативною є функція  $T_{PI} = f(T_E)$ . Однак у випадку ДТСК аналіз отриманих залежностей значно спрощується, а похибка обчислення суттєво зменшується. ДТСК використовують для дослідження фізичних перетворень речовини, зв'язаних зі зміною ентальпії  $\Delta H$ , кінетики фазових переходів, а також для вимірювання теплоємності  $C(T)$  у широкому діапазоні температур.

точно табульованого значення теплоємності еталону в досліджуваному діапазоні температур. Більш чутливим, порівняно з методом ДТСК, є диференційний скануючий калориметр з компенсацією різниці потужностей (ДПСК, англ.: Differential Power Scanning Calorimeter).

ДПСК (рис. 2.15), як і ДТСК, будується за схемою, показаною на рис. 2.7, в, однак між цими типами калориметрів є ряд суттєвих відмінностей. Перша з них полягає в тому, що

кожна з комірок Р та І містить власний електронагрівник (пічку). Струми нагрівників регулюють таким чином, щоби температури комірок зростали із заданою швидкістю та збігалися між собою ( $T_P(t) = T_I(t)$ ).

Друга відмінність ДПСК від ДТСК полягає в тому, що експериментальна крива для ДПСК являє собою часову залежність не різниці температур між двома калориметричними комірками ( $T_{PI} = 0$ ), а різниці між потужностями електричних струмів, які нагрівають кожну з комірок.

Третьою відмінністю є те, що метод ДПСК не потребує еталону, який взагалі може бути відсутній (на рис. 2.15 така ситуація відображена у вигляді контуру уявного еталону). Завдяки цьому інформація, отримана за допомогою такого калориметра, не вимагає перерахунку відносно параметрів еталонної речовини, що є суттєвою перевагою методу.

Таким чином, ДПСК реєструє тільки різницю теплових потоків, які нагрівають дві ідентичні калориметричні системи, одна з яких додатково містить досліджуваний взірець.

ДПСК, на відміну від ДТА чи ДТСК, дозволяє реалізувати різні режими роботи приладу: адіабатний ( $T_P(t) = T_I(t) = T_E(t)$ ) та ізоперибольний ( $T_P(t) = T_I(t)$ ;  $T_E(t) = \text{const}$ ). Зокрема ізоперибольний режим дозволяє температурне сканування як в прямому, так і зворотному напрямках, що може бути корисним для вивчення зворотних та незворотних процесів.

Досягнутий рівень розвитку мікроелектроніки дає можливість конструювати нагрівники та теплопровідники надзвичайно малих розмірів. У сучасних ДПСК комірка для взірця, яка містить нагрівник, термометр, тепловий канал та сам взірець, має масу всього  $0,05 \div 3$  г. Завдяки цьому теплова інерційність комірки доволі мала, а експериментальні криві отримують за короткий проміжок часу, що підвищує експресність методу.

Широке та зростаюче використання диференційних скануючих калориметрів для вимірювання різноманітних фізико-хімічних параметрів пояснюється насамперед зручністю роботи з ними та швидкістю отримання результатів. Сучасні скануючі калориметри зазвичай комплектуються ЕОМ, тому контроль температури та опрацювання результатів вимірювань здійснюються автоматично. Однак слід пам'ятати, що методи скануючої калориметрії є динамічними, тому за умови неперервної зміни температури всі значення  $T_P$  взірця, в тій чи іншій мірі відстають від значень, які відповідають умовам термодинамічної рівноваги. Вплив такого чинника на результат вимірювання можна оцінити за допомогою ряду вимірювань з декількома різними швидкостями нагрівання (охолодження).

## **2.7. Завдання калориметрії в сучасній технології ВІС**

Розглянуті в цьому розділі принципи і методи калориметрії можуть успішно застосовуватись для досліджень широкого кола завдань у субмікронній та нанотехнологіях формування структур ВІС. До них зокрема належать завдання оптимізації технологічних процесів, що супроводжуються:

### **1) Хімічними реакціями:**

– газофазного епітаксійного осадження моношарів кремнію шляхом

піролізу тетрахлориду кремнію чи моносилану в атмосфері водню у вертикальних реакторах устаткувань на кшталт "Епiквар-150";

- газофазного епітаксiйного нарощування як нелегованих, так i легованих моношарiв GaAs з використанням металоорганiчних сполук триметилгалiю  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$  та триметиларсену  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ ;

- газофазного епітаксiйного осадження моношарiв германiй-кремнiй на кремнiєвих пiдкладках з використанням тетрахлоридiв кремнiю та германiю або дисилану та моногерману;

- формування латеральної та вертикальної iзоляцiї елементiв прооксидованим пористим кремнiєм;

- локального осадження золотого покриття на вивiднi рамки зi сплаву FeNi.

## **2) Фiзико-хiмiчними реакцiями:**

- плазмохiмiчного осадження дiелектричних та провiдних шарiв в НВЧ-реакторах електронно-циклотронного резонансу;

- плазмохiмiчного анизотропного травлення дiелектричних i провiдних шарiв у ВЧ та НВЧ-реакторах;

- газофазного осадження силiцидiв (полiцидiв) в реакторах пониженого тиску;

- пiролiтичного розкладу пентакарбонiлу залiза на склянi пiдкладки амплітудно-фазозсувних фотшаблонiв проєкцiйної лiтографiї.

## **3) Фiзичними реакцiями (процесами):**

- багатозарядної iмплантацiї та швидкого фотонного вiдпалу для кремнiєвих та арсенiдгалiєвих структур;

- гетерування домишок та дефектiв в структурах ВiС iмплантацiйними, кисневими, текстурованими, оксинiтридними та борофосфоросилікатними гетерними шарами;

- формування капсулюючих покритть нiтриду кремнiю, нiтриду алюмiнiю, оксинiтриду кремнiю;

- виготовлення сплавiв Al-Si-Нo-1-1 та AuGe-12 для контактiв у кремнiєвiй та арсенiдгалiєвiй технологiях;

- плакування стрiчки Fe-Ni алюмiнiєм та золотом для виготовлення вивiдних рамок.

Зменшення топологiчних розмiрiв робочих елементiв iнтегральних схем, кардинальне зниження дефектностi функцiональних шарiв структур за умов складних технологiчних процесiв iз використанням кластерного обладнання вимагають вже 3-вимiрного моделювання процесiв тепло- i масоперенесення, кристалiзацiї, дефектоутворення.

Збiльшення щiльностi елементiв у схемах призводить до зростання протяжностi та ускладнення архiтектури традицiйних мiжз'єднань, що перетворюється в одну з перепон на шляху подальшого пiдвищення швидкодiї схем та зниження iхньої вартостi. Альтернативою традицiйним мiжз'єднанням є оптоелектроннi системи, якi забезпечують генерування, модулювання, пiдсилення та детектування свiтлових потокiв. Проблема кремнiєвої оптоелектронiки полягає у створеннi ефективного джерела

випромінювання. Кремній належить до непрямозонних напівпровідників, тому ефективність міжзонної випромінювальної рекомбінації в ньому доволі низька. Певні надії на вирішення цієї проблеми покладаються на використання рідкоземельних металів ербію (Er), гольмію (Ho), домішки яких формують в кремнії ефективні центри випромінювальної рекомбінації з участю 4f-електронів. Генероване випромінювання з довжиною хвилі 1,54 мкм практично не поглинається кремнієм і відповідає вікну максимальної прозорості оптичних хвилеводів з кварцового скла. Для збільшення вмісту ербію в ґратці моно-Si використовують нерівноважні методи отримання сильнолегованих шарів: багатозарядна іонна імплантація, молекулярно-променева епітаксія, іонно-променеве та магнетронне напилення. Крім ербію, перспективним матеріалом для домішок є гольмій (генероване випромінювання 1,96 мкм), що підтверджується рядом експериментальних досліджень.

З вище викладеного можна зробити висновки щодо необхідності розроблення нових, сучасних методик калориметричного (термодинамічного) дослідження матеріалів і процесів субмікронної та нанотехнологій з використанням тестових елементів, як об'єктів таких експериментальних досліджень. Також доцільно використовувати мікрокалориметричні дослідження для оптимізації ряду технологічних процесів, зокрема:

- газофазного епітаксійного осадження шарів Si та GaAs;
- плазмохімічного осадження діелектричних і провідних шарів у НВЧ реакторах електронно-циклотронного резонансу.

Ще одним напрямком використання мікрокалориметричних методів повинно стати електрофізичне дослідження надійності структур ВІС/НВІС.

### **Розділ 3. ВИЗНАЧЕННЯ ПАРАМЕТРІВ СТРУКТУРИ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ МЕТОДАМИ КІЛЬКІСНОЇ МЕТАЛОГРАФІЇ**

Металографія є важливим методом якісного та кількісного дослідження структури металів і сплавів. Незважаючи на свою простоту, цей метод є досить потужним засобом дослідження матеріалів, який дозволяє отримати важливу емпіричну інформацію щодо їхніх властивостей, яку неможливо отримати іншими методами. Для проведення металографічних досліджень необхідні підготовлені за спеціальною технологією взірці – металографічні шліфи. Дослідження взірців здійснюється за допомогою мікроскопа, який працює у режимі відбивання світла.

Всі методи дослідження металографічних структур поділяються на якісні та кількісні. Якісні методи дають можливість описати насамперед тип, форму, розмір та взаємне розміщення виявлених фаз і структурних складових. Кількісні методи можна розділити на дві групи:

- дослідження певних механічних або фізичних властивостей, а також кількісне визначення хімічного складу окремих фаз або структурних складових. Для цього застосовують, наприклад, такі методи, як вимірювання мікротвердості або електронно-променевої мікроаналіз;

- вивчення кількісних характеристик просторової будови структури шляхом вимірювання числових параметрів мікроскопічних зображень.

Власне цю групу методів і називають кількісною металографією, саме вона є предметом цього розділу. Основними операціями кількісної металографії є підрахунок, вимірювання та класифікація елементів, які знаходяться в полі зору мікроскопа. Результатом вимірювання можуть бути кількісні параметри зерен або об'ємні долі різних фаз металу чи сплаву. Це означає, що кількісна металографія описує просторову будову структури без врахування її фізичних чи хімічних властивостей.

#### **3.1. Систематизація структури з геометричної точки зору**

Структура металів і сплавів проявляється в різноманітності її форм. Для кількісного металографічного дослідження доцільно звести цей широкий спектр форм до невеликої кількості основних геометричних типів, оскільки для кожного типу, незалежно від специфічних ознак структури та виду її структурних складових, завжди можна визначити характерні параметри цієї структури, а для їхнього (структур) аналізу завжди використовують одні і ті ж принципи вимірювання та опрацювання даних. Виділяють (за Салтиковим) такі геометричні типи структури (рис. 3.1):

**Однофазно-поліедрична структура** (рис. 3.1, а). За винятком неметалевих включень, пор тощо, ця структура складається з майже рівновісних кристалів однієї і тієї ж фази. (Рівновісними називаються такі кристали, що мають приблизно однакові геометричні розміри вздовж основних кристалографічних осей). Це означає, що спостерігаються тільки поверхні розділу рівнозначних структурних складових. До таких структур належать чисті метали та однофазні сплави (рис. 3.2, а).



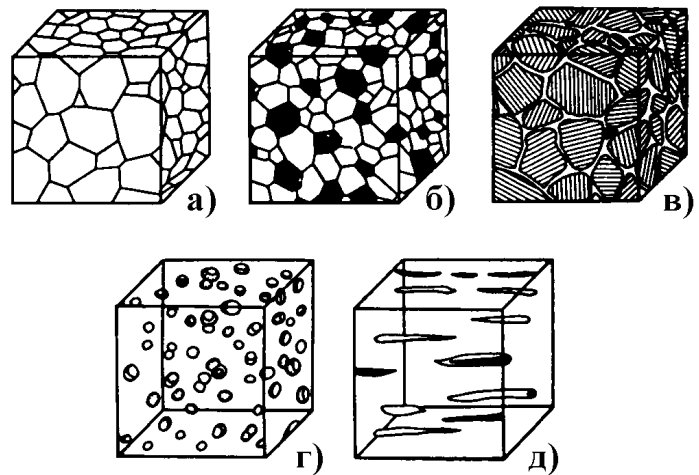
**Багатофазно-полієдрична структура** (рис. 3.1, б) здебільшого складається з приблизно рівновісних кристалів двох або більше фаз чи структурних складових. При цьому поверхні розділу проходять між кристалами однієї чи різних типів фаз. До таких структур належать, наприклад, латунь зі структурою  $\alpha$ - і  $\beta$ -твердого розчину чи ферито-перлітна структура сталі (рис. 3.2, б).

У **мережевих структурах** (рис. 3.1, в) одна фаза утворює деяку структурну мережу довкола кристалів іншої фази або іншої структурної складової.

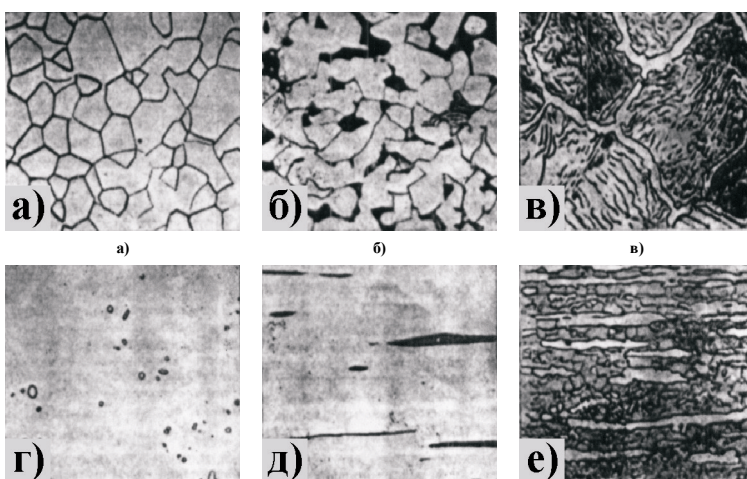
Прикладом такої структури є мережа вторинного цементиту в сталі довкола кристалів перліту, який у свою чергу є структурою, що складається з двох фаз – пластинчатого фериту та цементиту (рис. 3.2, в).

У **матричних структурах** (рис. 3.1, г) одна фаза утворює основу (матрицю) структури, в якій частини однієї або декількох інших фаз, що називаються дисперсними, розподілені в більшій чи меншій мірі рівномірно. Прикладом таких структур є алюмінієві сплави, леговані кремнієм (Al-Si) або кремнієм і гольмієм (Al-Si-Ho), сплави алюміній-мідь (Al-Cu), золото-германій (Au-Ge) чи мідь-хром (Cu-Cr) (рис. 3.2, г), які використовують в якості матеріалу контактів до кремнієвих або арсенідгалієвих напівпровідникових структур.

В **орієнтованих структурах** (рис. 3.1, д) спостерігається орієнтоване просторове видовження кристалів однієї чи декількох фаз. Це можуть бути витягнуті зерна металів (сплавів) після прокату чи волочіння (рис. 3.2, д, е),



**Рис. 3.1.** Геометричні типи структур: а) однофазно-полієдрична; б) багатофазно-полієдрична; в) мережева; г) матрична; д) орієнтована



**Рис. 3.2.** Приклади основних типів структур (збільш. 400×): а) титан; б) ферито-перлітна структура сталі з 0,2% C; в) перліто-цементитна структура з 1,2% C; г) виділення хрому в сплаві Cu-Cr з 0,76% C; д) неметалеві включення в сталі; е) ферито-перлітна структура сталі після волочіння

наприклад, стрічки сплаву Fe-Ni, які використовують для виготовлення вивідних рамок, плакованих платиною, золотом чи алюмінієм.

Рис. 3.2 демонструє приклади реальних структур, які належать до різних геометричних типів. Ці основні типи являють собою граничні випадки; – в реальних структурах типи часто поєднуються один з одним. Шляхом вибору відповідної приготування зрізця (дослідження протравленого або непротравленого шліфа) за умови належного збільшення під мікроскопом можна отримати зображення структурних складових, які належать до одного з основних структурних типів.

### **3.2. Основні методи металографічних досліджень**

Основними методами дослідження параметрів структур є кількісні та напівкількісні методи. Серед кількісних методів в свою чергу виділяють аналіз за площею, точковий метод та метод лінійного аналізу. Розглянемо особливості цих методів та основні формули, які використовують для отримання параметрів досліджуваних структур.

#### **3.2.1. Напівкількісні методи**

Напівкількісні методи металографічного дослідження характеризуються роботою зі стандартними шкалами. В цьому випадку вибрані довільним чином без жодної закономірності поля зору досліджуваних зрізців порівнюються із зображенням шкали. Сама шкала здебільшого складається із серії схематичних зображень структури; при цьому від зображення до зображення ступнево змінюється певна характеристика структури, наприклад, розмір зерен чи кількість карбідів, а також їхній розподіл у сталі. Оцінювання структури проводиться в балах.

До суттєвих недоліків порівняльної оцінки слід віднести:

- високий ступінь суб'єктивності отриманих результатів;
- низьку точність і недостатню відтворюваність результатів;
- ступінчастий характер оцінювання структури, тоді як реальна структура змінюється монотонно.

Допоміжними засобами для полегшення порівнювання за шкалами є використання у світлових мікроскопах насадки зі шкалою, яка фіксує геометричні розміри елементів структури.

#### **3.2.2. Аналіз за площею**

Цей аналіз дозволяє визначити:

– об'ємну долю фаз  $V_\alpha$ ,  $V_\beta$ , ... з розподілом окремих фаз  $\alpha$ ,  $\beta$ , ... в структурі;

– середню площу перерізу  $\overline{A}_\alpha$ ,  $\overline{A}_\beta$ , ... частинок різних фаз;

– розподіл мікрочастинок різних фаз  $\alpha$ ,  $\beta$ , ... за розмірами.

Процедура аналізу полягає у вимірюванні та підрахунку площ перерізу мікрочастинок досліджуваних фаз у межах заданої площі  $A$ . Для цього

вимірюють величини перерізів  $(A_\alpha)_i, (A_\beta)_i, \dots$  мікрочастинок різних фаз, видимих у межах заданої площі та їхні кількості  $m_\alpha, m_\beta, \dots$ . Об'ємна доля фази, наприклад, фази  $\beta$  (у %) обчислюється за формулою:

$$V_\beta = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^{m_\beta} (A_\beta)_i \times 100, \quad (3.1)$$

де  $\sum_{i=1}^{m_\beta} (A_\beta)_i$  – сума перерізів (мкм<sup>2</sup>)  $\beta$ -фази в межах заданої площі,  $A$  – переріз (мкм<sup>2</sup>) заданої площі. Для двофазної структури:

$$V_\alpha = 100 - V_\beta. \quad (3.2)$$

Середня площа перерізу, (мкм<sup>2</sup>):

$$\bar{V}_\beta = \frac{1}{m_\beta} \sum_{i=1}^{m_\beta} (A_\beta)_i, \quad (3.3)$$

де  $m_\beta$  – кількість частинок у межах заданої площі.

Розмір зерна однофазно-поліедричної структури (середня площа) визначається за формулою:

$$\bar{A} = \frac{A}{k + 0,5v + 0,25w}, \quad (3.4)$$

де  $k$  – кількість зерен, які повністю попадають у межі заданої площі,  $v$  – кількість зерен, по яких проходить межа лінії площі;  $w$  – кількість зерен, розташованих у кутах заданої площі.

За такою методикою розраховують зернистість плівок алюмінієвого сплаву АК-1 чи легованого полікремнію, які використовують для багаторівневого розведення з'єднань між структурами ВІС.

### 3.2.3. Точковий метод

Цей метод використовують для визначення об'ємних долей структурних складових або фаз. Він полягає в тому, що на досліджувану структуру накладають сітку, яка складається з точок, та підраховують кількість точок, які лежать у перерізі мікрочастинок досліджуваної фази. Об'ємна доля (у %) фази буде визначатися, як

$$V_\beta = \frac{P_\beta}{P} \times 100, \quad (3.5)$$

де  $P_\beta$  – кількість точок, які лежать у межах перерізу  $\beta$ -фази,  $P$  – загальна кількість точок.

Таким чином, відношення кількості точок, які попали на переріз фази, до загальної кількості точок ідентичне стехіометричному параметру об'ємної долі досліджуваної фази (за Глаголевим). Хоча цей метод набагато простіший, аніж аналіз за площею, однак за точністю визначення об'ємної долі він зовсім не поступається попередньому способу. Точність методу залежить тільки від загальної кількості точок  $P$ , тобто повністю визначається

параметрами чарунок сітки. Для досягнення необхідної точності загальна кількість точок  $P$  повинна бути не менше

$$P = \frac{t^2 V_{\beta}' (100 - V_{\beta}')}{\varepsilon^2}, \quad (3.6)$$

де  $t$  – стандартне відхилення,  $\varepsilon$  – абсолютна похибка. Величина  $V_{\beta}'$  являє собою попереднє, наближене значення об'ємної долі  $V_{\beta}$  і обчислюється за допомогою розрахункової формули (3.5) для декількох довільних полів зору та заданих початкових значень параметрів  $P$  і  $P_{\beta}$ .

З (3.6) отримуємо абсолютну похибку вимірювання:

$$\varepsilon = t \cdot \sqrt{\frac{V_{\beta}' (100 - V_{\beta}')}{P}}. \quad (3.7)$$

Величина стандартного відхилення  $t$  визначається за необхідною для результатів цього дослідження довірливою імовірністю  $\eta$ , наприклад:

$$\begin{array}{ll} \eta = 0,50 : & t = 0,6745; \\ \eta = 0,90 : & t = 1,6449; \end{array} \quad \begin{array}{ll} \eta = 0,60 : & t = 0,8416; \\ \eta = 0,99 : & t = 2,5758. \end{array}$$

### 3.2.4. Лінійний аналіз

Цей метод полягає в тому, що на зображення досліджуваної структури накладають сімейство прямих ліній, після чого хорди, які відтинаються перерізами зерен на лініях, вимірюють та групують відповідно до заданої системи розрядів. Далі підраховують кількість точок у перерізах вимірюваних ліній та границь зерен, а також загальну довжину вимірюваних ліній.

За допомогою цього методу для **однофазно-полієдричної** структури визначають такі її параметри:

– середній лінійний розмір зерна, мкм:

$$\overline{D_{\alpha}} = \frac{L}{N_{\alpha\alpha} M}, \quad (3.8)$$

де  $L$  – загальна довжина вимірюваної лінії, мкм;  $N_{\alpha\alpha}$  – кількість точок перерізу границь зерна з вимірюваними лініями;  $M$  – збільшення мікроскопа;

– питома поверхня границь зерен, мкм<sup>2</sup>/мкм<sup>3</sup>:

$$S_{\alpha\alpha} = 4 \frac{N_{\alpha\alpha} M}{L}, \quad (3.9)$$

яка являє собою площу поверхні зерен, віднесена до 1 мкм<sup>3</sup> об'єму взірця. Між цими двома параметрами існує зв'язок:  $S_{\alpha\alpha} = 4/\overline{D_{\alpha}}$ .

У випадку лінійного аналізу **матричної або багатофазної полієдричної** структури вимірюють такі величини:

– довжини хорд  $l_{\alpha}, l_{\beta}, \dots$ , які відтинають на вимірюваних лініях перерізи частинок різних фаз;

– кількість  $N_{\alpha\beta}, N_{\alpha\gamma}, \dots$ , точок перерізу вимірюваних ліній з межами фаз  $\alpha/\beta, \alpha/\gamma, \dots$ ;

– загальна довжина  $L$  всіх вимірюваних ліній.

З отриманих величин розраховують параметри структури:

– об'ємна доля розподіленої в матриці  $\beta$ -фази, (у %)

$$V_{\beta} = \frac{L_{\beta}}{L} \times 100, \quad L_{\beta} = \sum_{i=1}^{m_{\beta}} l_{\beta i}, \quad (3.10)$$

де  $L_{\beta}$  – середня всіх довжин хорд в  $\beta$ -фазі, мкм;  $m_{\beta}$  – кількість хорд в  $\beta$ -фазі;

– середній лінійний розмір частинок  $\beta$ -фази, мкм

$$\overline{D}_{\beta} = \frac{2L_{\beta}}{N_{\alpha\beta}M}. \quad (3.11)$$

Якщо замість  $L_{\beta}$  у формулі (3.11) підставити вираз (3.10), то отримаємо

$$\overline{D}_{\beta} = \frac{2(V_{\beta}/100) \cdot L}{N_{\alpha\beta}M}; \quad (3.11,a)$$

– середня відстань між частинками, яка відповідає середній довжині вільної відстані в матриці, мкм:

$$L_{\psi\alpha} = \frac{2L_{\alpha}}{N_{\alpha\beta}M} \quad (3.12)$$

або

$$L_{\psi\alpha} = \frac{2(V_{\alpha}/100) \cdot L}{N_{\alpha\beta}M}. \quad (3.12,a)$$

Для двофазної структури  $V_{\alpha} = 100 - V_{\beta}$ , тоді

$$L_{\psi\alpha} = \frac{2[(1 - V_{\beta})/100] \cdot L}{N_{\alpha\beta}M}; \quad (3.12,b)$$

– питома поверхня межі фаз, мкм<sup>2</sup>/мкм<sup>3</sup> становитиме

$$S_{\alpha\beta} = \frac{2N_{\alpha\beta}M}{L}; \quad (3.13)$$

– відносна питома поверхня межі фаз:

$$S_{\alpha\beta}^{\text{rel}} = \frac{S_{\alpha\beta}}{(V_{\beta}/100)} = \frac{2N_{\alpha\beta}M \cdot 100}{V_{\beta}L} \quad (3.14)$$

або

$$S_{\alpha\beta}^{\text{rel}} = \frac{2N_{\alpha\beta}M \cdot 100}{L_{\beta}}. \quad (3.15)$$

Відносна питома поверхня міжфазної межі відноситься не до одиниці об'єму взірця, а до об'ємної долі дисперсної фази і тим самим стає мірою дисперсності, тобто визначає ступінь дрібнодисперсної фази в самій матриці: чим вона більша, тим вища дисперсність структури.

Метод лінійного аналізу можна використати також і для **багатофазної поліедричної** структури. В цьому випадку, як і для однофазно-поліедричної чи матричної структур, необхідно провести вимірювання вже згаданих вище величин ( $l_{\alpha}$ ,  $l_{\beta}$ , ...,  $N_{\alpha\beta}$ ,  $N_{\alpha\gamma}$ , ...,  $L$ ), за допомогою яких можуть бути

розраховані такі структурні параметри:

- об'ємна доля  $\beta$ -фази за матрицею (3.10);
- середній лінійний розмір зерна  $\alpha$ -фази, мкм:

$$\overline{D}_\alpha = \frac{(V_\alpha/100) \cdot L}{(N_{\alpha\alpha} + \frac{1}{2} N_{\alpha\beta}) \cdot M}; \quad (3.16)$$

- середній розмір частинок  $\beta$ -фази згідно з (3.12.а);
- питома поверхня межі  $\alpha$ -фази:

$$S_\alpha = \frac{(4N_{\alpha\alpha} + 2N_{\alpha\beta}) \cdot M}{L}; \quad (3.17)$$

- питома поверхня між  $\alpha$ - і  $\beta$ -фазами згідно з (3.13);
- відносна питома міжфазна поверхня згідно з (3.14).

Для проведення металографічних вимірювань на досліджувану структуру, зазвичай, накладають паралельні лінії однакової довжини. Величину збільшення слід вибирати таким чином, щоби для однофазно-полієдричної структури вздовж однієї лінії розміщувалось близько 20 зерен, а в матричній структурі можна було визначати просвіти між вимірювальною лінією і частинкою для точного вимірювання хорд.

Абсолютну похибку  $\varepsilon$  визначення об'ємної долі розраховують згідно з:

$$\varepsilon = k \cdot t \cdot \sqrt{\frac{V_\beta (100 - V_\beta)}{m_\beta}}. \quad (3.18)$$

Зі звичних допоміжних пристроїв мікроскопів для вимірювання довжин хорд використовують так звані окуляр-мікрометри та окулярні сітки для точкового аналізу, а за певних умов – також і для вимірювання площ.

Таким чином, лінійний аналіз є раціональним методом дослідження структури металів і сплавів мікроелектроніки, за допомогою якого можна оцінювати та порівнювати багато параметрів структур, зокрема алюмінієвих сплавів АК-1 і АКГо-1-1.

### 3.3. Типове устаткування для металографічного аналізу

Точковий та лінійний аналізи значно спрощуються з використанням електронних, вмонтованих в мікроскопи, допоміжних пристроїв. Це дозволяє створювати такі аналізатори, сфера використання яких не обмежується тільки кількісною металографією і які можуть застосовуватись також у біофізиці, електроніці, кристалографії, геології. Розроблено ряд систем приладів, які відрізняються типом вимірюваних параметрів чи рівнем використання електронної обчислювальної техніки та автоматизації.

Одним з перших приладів такого типу був лічильник Ельтинора, принцип дії якого з невеликими змінами використовують в автоматичному лінійному аналізаторі "Епівквант", виробництва "Carl Zeiss Jena" (Німеччина). Принцип дії аналізатора "Епівквант" полягає в реєструванні сумарних довжин хорд, які відтинаються зернами відповідних фаз уздовж вимірювальної лінії. Завдяки дискримінатору, що містить таку ж кількість каналів, як і кількість

фаз структури, реєстрування здійснюється одночасно для всіх типів фаз, як показано на рис. 3.3.

Реєструюча діафрагма приладу (рис. 3.3) переміщується вздовж досліджуваної структури (лінія 1-2), яка, для прикладу, складається з зерен трьох типів (фаз). Зерна різних фаз відрізняються між собою коефіцієнтом відбиття, завдяки чому одні з них виглядають світлішими, а інші – темнішими. На початку експерименту реєструюча діафрагма перебуває на світлому зерні, яке дає аналоговий електронний сигнал з високою амплітудою. Наступне зерно має дуже темну складову, і йому відповідає сигнал з низькою амплітудою. Сигнал з середньою амплітудою відповідає фазі, яка має проміжну відбивну здатність. Після визначення висот імпульсів (амплітуд) сигналів від різних фаз за допомогою потенціометрів задаються порогові величини, згідно з якими дискримінатор здійснює роздільне запам'ятовування імпульсів, що відповідають різними фазами.

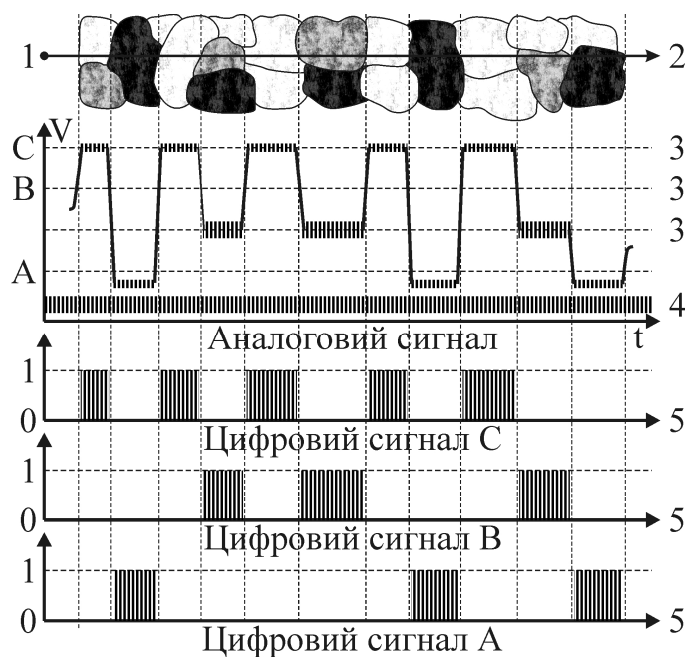
Для випадку, продемонстрованого на рис. 3.3, насамперед відкривається канал С, що відповідає світлій фазі, та підраховуються імпульси тактового генератора, який забезпечує крокове переміщення стола з взірцем. Сумарна накопичена кількість імпульсів каналу С відповідає довжинам хорд світлих зерен, які перетинає вимірювальна лінія 1-2.

Якщо в діафрагму попадає темне зерно, то вимірювальна логіка відкриває канал А, якому відповідає порогове значення сигналу А, і підраховує кількість імпульсів переміщення стола. Аналогічний процес здійснюється і для фази з проміжним значенням коефіцієнту відбиття (канал С), в результаті чого отримуємо накопичені цифрові сигнали, які пропорційні сумарним довжинам хорд усіх зерен кожної з фаз уздовж лінії 1-2.

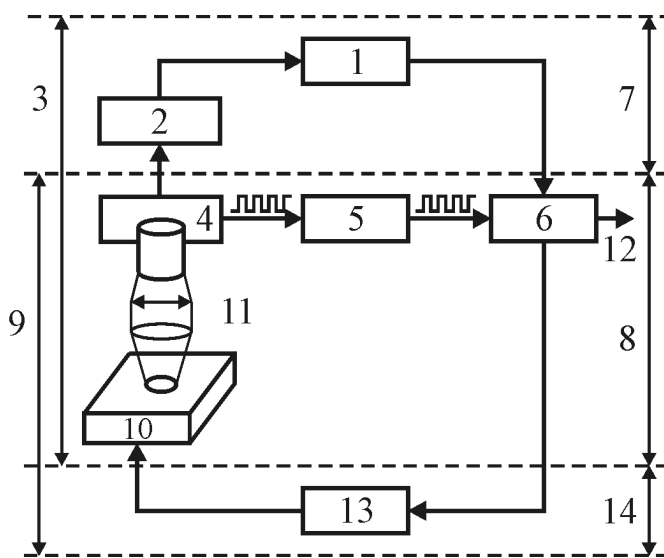
Принципову схему блоків автоматичного телевізійного аналізатора "Епiквант" та автоматичної системи керування переміщенням і обчисленням "Квантімет" демонструє рис. 3.4.

Сучасні автоматичні структурні аналізатори забезпечують:

- визначення об'ємних долей структурних складових сплавів;
- визначення всіх розмірів, які можуть бути виміряні за допомогою класичного лінійного аналізу, в тому числі також при фазових переходах;
- визначення об'єму окремих структурних елементів у сплаві;



**Рис. 3.3.** Принцип дії приладу "Епiквант": 1-2) лінія вимірювання; 3) рівні дискримінатора; 4) кроки переміщення стола; 5) накопичувані імпульси



**Рис. 3.4.** Принципова схема автоматичного аналізатора структури. 1) контрольний монітор; 2) система обчислень; 3) система "Квантімет"; 4) перетворювач сигналів; 5) дискримінаційний пристрій; 6) арифметико-логічний пристрій; 7) електронне зчитування; 8) формування та опрацювання сигналів; 9) "Епіквант"; 10) зразок; 11) скануючий електронний мікроскоп; 12) виведення інформації на екран (дисплей); 13) маніпулятор переміщень; 14) механічний блок

- визначення максимальних і мінімальних розмірів вимірюваних величин паралельно та перпендикулярно напрямку зчитування;
- визначення кількості мікрочастинок одного типу на одиниці поверхні;
- відображення розподілів розмірів за площею, довжиною хорд, об'ємом;
- роздільний підрахунок мікрочастинок одного типу на основі такого чинника форми, як відношення площі до квадрату об'єму;
- визначення радіуса заокруглення контуру мікрочастинок.

Методи кількісної металографії в технології ВІС використовуються для дослідження технологічних процесів формування металізації з алюмінієвих сплавів АК-1, АК-Го-1-1, силіцидів, легованого полікремнію, контактних сплавів залежно від умов формування та легуючих компонентів, гетеро-переходів гетерних шарів, капсулюючих покриттів тощо.

Субмікронна та нанотехнології ВІС на сучасному етапі вимагають удосконалення методик металографічного аналізу прецизійних сплавів, які використовують для металізації контактів структур ВІС на арсеніді галію. Такі сплави надзвичайно важливі, оскільки від величини їхнього коефіцієнта термічного лінійного розширення залежить рівень механічних напруг, прикладених до монокристалу зі структурою ВІС (див. п. 10.5), а, отже, надійність виготовлених мікросхем.

Детальний металографічний аналіз також необхідний для оптимізації технології виготовлення рамок вивідних із сплаву Fe-Ni, які плакують алюмінієм або золотом та використовують для пластмасового корпусного виконання ВІС/НВІС.



## **Розділ 4. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ ТА РЕНТГЕНІВСЬКА ДИФРАКЦІЙНА ТОПОГРАФІЯ**

Рентгеноструктурним аналізом називають дослідження явища дифракції рентгенівських променів на об'єктах, які мають кристалічну або частково кристалічну будову. Цей метод, який характеризується широким діапазоном варіантів, використовують для проведення якісного і кількісного фазового аналізу, в тому числі визначення товщини шарів, визначення виду структури, текстури і розмірів зерна, дослідження типу, кількості та розподілу дефектів структури, а також для виявлення напружень. Метод дозволяє досліджувати будь-які тверді тіла, як компактні, так і у вигляді порошків.

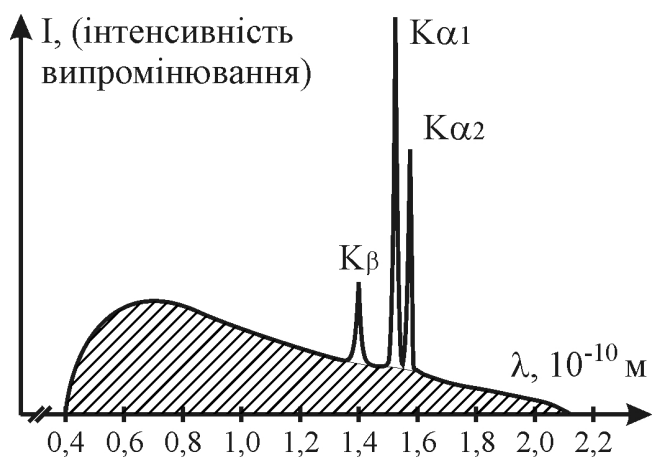
На перших порах рентгеноструктурний аналіз застосовували здебільшого для визначення структури кристалічних твердих тіл, а саме – розміру елементарних комірок і розміщення атомів в них. Сучасний рентгеноструктурний аналіз дає можливість отримувати характеристики структури технічних матеріалів, вирішуючи три комплекси завдань:

- а) визначення виду і кількості фаз, які утворюють цей матеріал;
- б) визначення розмірів, розподілу за розмірами і розміщення окремих кристалів у полікристалічній структурі;
- в) характеристики типу, кількості та розміщення дефектів ґратки в кристалі.

### **4.1. Основні параметри рентгенівського випромінювання, яке використовують у рентгеноструктурному аналізі**

Рентгенівські промені являють собою електромагнітні хвилі, які математично описуються рівнянням Максвелла. Як будь-яке хвильове випромінювання, вони характеризуються амплітудою, частотою (довжиною хвилі) і фазою. Під час проходження рентгенівського випромінювання через кристал, внаслідок періодичного розміщення атомів, відбувається як дифракція, так і інтерференція рентгенівських променів. Дослідження та вимірювання цих дифракційних явищ і є предметом рентгеноструктурного аналізу. Крім того, явища дифракції в кристалі спостерігаються не тільки для рентгенівських променів, але і для інших елементарних частинок, зокрема електронів, протонів та нейтронів. Дифракційні явища, пов'язані з елементарними частинками, доволі просто пояснюються, оскільки, згідно з де-Бройлем, будь-якій частинці, що має масу  $m$  та імпульс  $p$ , відповідає електромагнітна хвиля з характерною довжиною хвилі  $\lambda$ , яка визначається співвідношенням:  $\lambda = h/p = h/mv$ . Це дозволяє розглядати дифракцію чи інтерференцію частинок, як аналогічне явище відповідних частинкам електромагнітних хвиль.

З іншого боку, взаємодія рентгенівського випромінювання з матрицею кристала призводить до явищ фотоефекту чи ефекту Комптона, для пояснення яких слід розглядати рентгенівські промені як потік рентгенівських фотонів або квантів, що мають уже дискретну (корпускулярну) природу, причому енергія такої корпускули становить  $E = hv$ . Такий підхід до опису взаємодії частинок та електромагнітних хвиль з речовиною є доволі зручним



**Рис. 4.1.** Спектр промислової рентгенівської трубки

Док удару електронів об анод та їхньої взаємодії з атомами матеріалу анода кінетична енергія електронів перетворюється в енергію рентгенівського випромінювання. Явища та процеси, що зумовлюють випромінювання, детальніше розглянуті в розділі 6. Тут слід зауважити тільки те, що в рентгенівських трубках внаслідок гальмування електронів виникає поліхроматичне випромінювання, типовий спектр якого має вигляд, показаний на рис. 4.1.

Випромінювання з довжинами хвиль  $\lambda_{K\alpha_1}$ ,  $\lambda_{K\alpha_2}$ ,  $\lambda_{K\beta}$  називається характеристичним, оскільки ці довжини хвиль, відповідно до закону Мозлі, визначаються атомним номером матеріалу анода. Заштрихована площа на рис. 4.1 представляє собою неперервний спектр так званого гальмівного (поліхроматичного) випромінювання.

Отримати рентгенограми дифракції можна за допомогою будь-якого з рентгенівських випромінювань, однак за допомогою поліхроматичного випромінювання отримують тільки так звані лауєграми. Для створення широкого спектра випромінювання напругу рентгенівської трубки необхідно підтримувати на рівні 50 ÷ 60 кВ. Така умова слідує із закону Дуана-Ханта:  $\lambda_{\min} \approx 1,24/U$  ( $\lambda_{\min}$  – мінімальна довжина хвилі в нм,  $U$  – напруга в вольтах). Для досягнення високої інтенсивності випромінювання, яка забезпечує малий час експозицій, використовують рентгенівські трубки з високим термічним навантаженням аноду, оскільки 99% кінетичної енергії електронів перетворюється в тепло, а тільки 1% енергії витрачається на створення рентгенівського випромінювання. Для досліджень, зазвичай, використовують трубки з вольфрамовими, молібденовими та мідними анодами.

Більшість методів передбачають використання монохроматичного (характеристичного) випромінювання. З усіх ліній характеристичного рентгенівського випромінювання здебільшого вибирають високоінтенсивну лінію  $K\alpha$ . Довжина хвилі характеристичного випромінювання залежить від матеріалу анода, наприклад:

без огляду на філософську інтерпретацію суті корпускулярно-хвильового дуалізму.

Розглянемо тепер будову та спектр рентгенівської трубки. В такій трубці розжарений вольфрамовий катод випромінює електрони, які внаслідок прикладеної високої додатної напруги до аноду (20 ÷ 60 кВ) прискорюються сильним електричним полем. Для того, щоби довжина вільного пробігу електронів була достатньо високою, рентгенівські трубки відкачують до вакууму  $< 10^{-3}$  Па. Внаслідок

Анод	Ag	Mo	Cu	Ni	Co	Fe	Cr
$\lambda_{K\alpha}, 10^{-10} \text{ м}$	0.5609	0.7107	1.5418	1.6591	1.7902	1.9373	2.2909
$\lambda_{K\beta}, 10^{-10} \text{ м}$	0.4970	0.6323	1.3922	1.5001	1.6207	1.7565	2.0848

Оскільки трубка одночасно випромінює як характеристичне, так і широкий спектр поліхроматичних випромінювань, були розроблені відповідні методи фільтрації небажаних компонентів випромінювання. Вони базуються на застосуванні поглинаючих фільтрів, кристалічних монохроматорів і енергодисперсних детекторів.

Чим коротша довжина хвилі випромінювання, тим глибше воно проникає у зріз. Для дослідження структури приповерхневих шарів доцільно використовувати довгохвильове випромінювання та навпаки, короткохвильове випромінювання, головним чином, використовують для дослідження об'єму. Однак слід враховувати те, що зі зростанням довжини хвилі також зменшується кількість можливих порядків інтерференції рентгенівських променів (кількість ліній на рентгенограмі).

Довжину хвилі рентгенівського випромінювання вибирають таким чином, щоби повністю усунути флуоресцентне випромінювання. Явище флуоресценції веде до значного підсилення розсіяного випромінювання та затруднює виявлення інтерференційних максимумів. Флуоресцентне випромінювання виникає в тому випадку, коли атомний номер (порядковий номер у періодичній системі) матеріалу анода лише ненабагато перевищує атомний номер матеріалу зріза. Тому вибирають такі рентгенівські трубки, матеріал яких має атомний номер менший, рівний або набагато більший порівняно з атомним номером матеріалу зріза.

Для реєстрування рентгенівських променів використовують різноманітні детектори, дія яких базується на певній взаємодії між рентгенівськими

**Таблиця 4.1.** Характеристики детекторів

Детектор		Особливості
1)	Люмінесцентний екран	Застосовується лише для виступання; ефективність майже 100%; використовується для довжин хвиль $\leq 0,15 \text{ мкм}$ ; має місце дисперсія за енергією
2)	Сцинтиляційний лічильник	
3)	Рентгенівська плівка	Довга експозиція (години); великі затрати на оброблення плівки; одночасне спостереження кутового та азимутального розподілу інтенсивності
4)	Іонізаційна камера	Непридатна для рентгеноструктурних досліджень
5)	Лічильник Гейгера	Придатний для дослідження з невисокою точністю
6)	Пропорційний лічильник	Ефективність $60 \div 80\%$
7)	Напівпровідникові детектори	Дисперсія за енергією; необхідно охолодження рідким азотом; ефективність наближається до 100%

променями та речовиною. Характеристики типових детекторів рентгєнївських променїв наведено в табл. 4.1. З цїєї таблицї видно, що перевагу мають напївпровїдниковї детектори.

#### **4.2. Дифракція рентгєнївських променїв на кристалїчний ґратцї напївпровїдникових структур**

Дифракція рентгєнївських променїв, нейтронїв та електронїв зумовлена пружним розсїюванням їонами чи атомами кристалїчної ґратки проникаючого в матерїал випромїнювання. Залежно вїд виду випромїнювання його взаємодїя з елементом ґратки має рїзний характер. Розрїзняють пружне та непружне розсїювання рентгєнївських променїв, нейтронїв чи електронїв.

Пружне розсїювання вїдбувається у випадку:

– рентгєнївського опромїнювання електронних оболонок елементїв ґратки в результатї взаємодїї електромагнїтного поля випромїнювання з вїд'ємно зарядженими електронами;

– електронного опромїнення внаслїдок руху електронїв у потенцїальному полї атомних остовїв ґратки ї завдяки кулонївськїй взаємодїї вїд'ємно заряджених електронїв з позитивно зарядженим атомним остовом;

– нейтронного опромїнення внаслїдок взаємодїї нейтронїв з атомними ядрами або магнїтного моменту нейтрона з магнїтним моментом електронної оболонки.

У результатї такої взаємодїї змїнюється напрям поширення електромагнїтної хвилї, що проявляється в вїдхиленнї вїд законїв геометричної оптики, тобто електромагнїтна хвиля здатна огинати перешкоди. Таке явище називається дифракцїєю. Перїодичне розмїщення елементїв кристалїчної ґратки призводить до того, що в певних напрямх поширення дифрагованої хвилї появляється рїзниця фаз, кратна довжинї хвилї. В результатї цього їнтенсивнїсть розсїяного випромїнювання в таких напрямх пїдсилнюється, в той час як в їнших напрямх – послаблюється. Таке явище називається їнтерференцїєю. Обидва явища, зазвичай, проявляються нероздїльно; бїльше того, явище дифракцїї часто трактують, як випадок їнтерференцїї обмежених у просторї хвилїв. Саме тому пїд явищем дифракцїї рентгєнївських хвилїв слїд розумїти також ї їхню їнтерференцїю.

Пїд час проникнення рентгєнївського, електронного чи нейтронного випромїнювання в тверде тїло вїдбувається не тїльки пружне, але ї непружне розсїювання. Воно пов'язано з втратою енергїї випромїнювання ї не сприяє дифракцїї. Їнтенсивнїсть процесу непружної взаємодїї визначає проникаючу здатнїсть випромїнювання для даної речовини. Крїм того, глибина проникнення випромїнювання в речовину сильно залежить вїд виду цього випромїнювання. Так, наприклад, за допомогою сильного, винятково непружного розсїювання електронїв можна дослїджувати приповерхневї шари, тоншї вїд 1 мкм. Для рентгєнївського випромїнювання глибина проникнення становить декїлька десяткїв мїкрон, а нейтронне випромїнювання здатне проникати у взїрець на глибину до декїлькох сантиметрїв.

Тому для завдань структурного аналізу важливе значення має вїбїр виду

випромінювання. Для дослідження тонких шарів і таких невеликих об'єктів, як наприклад, сегрегації або включення, необхідно застосовувати електрони, глибина проникнення яких у зріз незначна і які легко піддаються фокусуванню. Нейтронне опромінення слід застосовувати з метою отримання усереднених значень параметрів зрізів великого об'єму або у разі дослідження центрів розсіювання з майже однаковими атомними номерами. У всіх інших випадках перевагу має рентгенівське випромінювання.

Опишемо дифракцію та інтерференцію рентгенівських променів у твердому тілі через індекси Міллера, які є основними параметрами площин кристалічної ґратки. Оскільки дифракція рентгенівських променів, як було показано вище, відбувається на площинах кристалічної ґратки, то для проведення рентгеноструктурного аналізу необхідно знати та розуміти системи позначень цих площин і відповідних їм величин.

На рис. 4.2 показана площина ґратки в ортогональній кристалічній системі, яка перетинає кристалографічні осі на відстанях  $m \cdot a$ ,  $n \cdot b$  та  $p \cdot c$  від початку координат ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  – сталі ґратки). Положення площини відносно кристалографічних осей характеризується направляючими косинусами до цієї площини:

$$\begin{cases} \cos \alpha = d/(m \cdot a); \\ \cos \beta = d/(n \cdot b); \\ \cos \gamma = d/(p \cdot c). \end{cases} \quad (4.1)$$

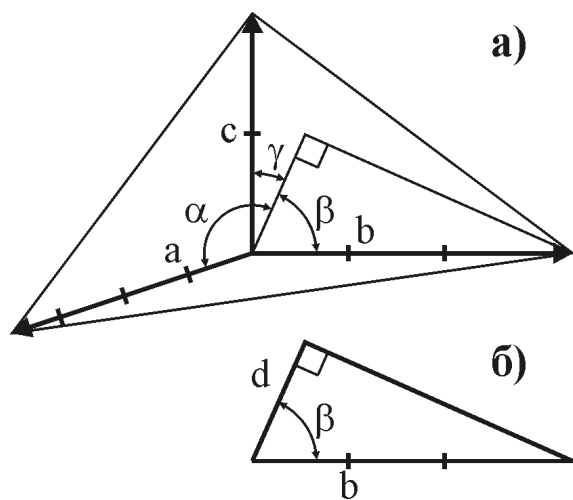
Це означає, що добутки направляючих косинусів на відповідну сталу ґратки є пропорційні оберненим величинам відрізків на осях, тобто

$$\frac{a \cdot \cos \alpha}{d} : \frac{b \cdot \cos \beta}{d} : \frac{c \cdot \cos \gamma}{d} = \frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p}.$$

Оскільки величини  $m$ ,  $n$  та  $p$  – цілі числа, то користуватися оберненими їм величинам не завжди зручно, тому використовують кратні значення, які отримують в такий спосіб:

$$\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p} = \frac{m \cdot n \cdot p}{m} : \frac{m \cdot n \cdot p}{n} : \frac{m \cdot n \cdot p}{p} = (n \cdot p) : (m \cdot p) : (m \cdot n) = h : k : l.$$

Величини  $h$ ,  $k$ ,  $l$  називаються індексами Міллера і завжди набувають цілочисельних значень. Однак слід пам'ятати, що індекси  $h$ ,  $k$ ,  $l$  не є



**Рис. 4.2.** Площина кристалічної ґратки твердого тіла: а) зв'язок між положенням площини, сталими ґратки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  і кутами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  між нормаллю до площини та кристалографічними осями; б) розрахунок міжплощинної відстані  $d$

відповідними добутками  $n \cdot r$ ,  $m \cdot r$  та  $m \cdot n$ , а тільки пропорційні їм. Правильним є таке визначення: індекси Міллера – цілочисельні, такі, що не містять загального дільника, величини, обернено пропорційні відстаням, які площина кристалічної ґратки відтинає від кристалографічних осей. Якщо площина перетинає кристалографічну вісь у нескінченності, то відповідний цій осі індекс Міллера рівний нулю.

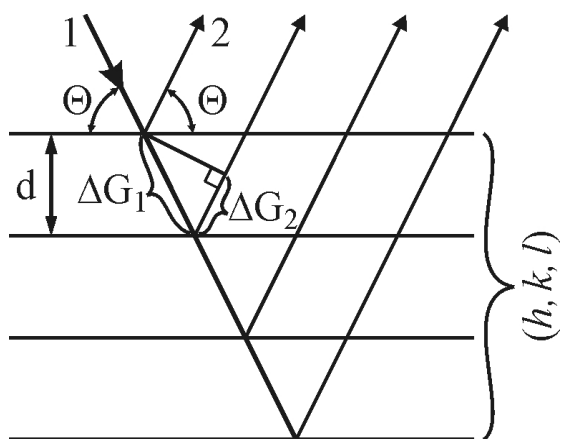
Введення індексів Міллера означає, що тепер сімейство всіх паралельних площин ґратки характеризується однією сукупністю координат, тобто єдиним прототипом цих площин. Координати  $(m', n', r')$  цього прототипу обернено пропорційні індексам Міллера:  $m'=1/h$ ,  $n'=1/k$ ,  $r'=1/l$  і не обов'язково цілочисельні. Відстань між будь-якими двома суміжними паралельними площинами ґратки дорівнює відстані прототипу від початку кристалографічних осей. Для обчислення відстані  $d$  використаємо відоме співвідношення тригонометрії між кутами  $\alpha$ ,  $\beta$  та  $\gamma$  (рис. 4.2):

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1. \quad (4.2)$$

Якщо тепер підставити в (4.2) значення косинусів кутів з рівняння (4.1), то отримаємо рівняння:

$$d^2 \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) = 1 \quad \text{або} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (4.3)$$

яке пов'язує індекси Міллера і міжплощинну відстань в ортогональній ґратці.



**Рис. 4.3.** Бреггівське відбивання на площинах кристалічної ґратки. Первинний (1) та відбитий (2) промені.

Для пояснення явища дифракції використаємо підхід Бреггів (Генрі та Лоуренса Бреггів), який полягає в тому, що дифракцію можна розглядати як результат інтерференції рентгенівських променів, відбитих від площин кристалічної ґратки. Ці площини являють собою паралельні поверхні, які розташовані на однакових відстанях одна від одної та пронизують кристалічну ґратку в різних напрямках. Відбиті від паралельних площин вторинні хвилі інтерферують між собою, тому що вони мають сталу різницю фаз  $\Delta G$ , як видно з рис. 4.3.

Максимум інтерференції можливий тільки в тому випадку, якщо різниця фаз між двома вторинними хвилями, відбитими від сусідніх паралельних площин, буде кратна довжині хвилі  $\lambda$  рентгенівського випромінювання. З рис. 4.3 випливає, що така різниця фаз

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2, \quad (4.4)$$

де  $\Delta G_1 = d/\sin \theta$ ,  $\Delta G_2 = \Delta G_1 \cdot \cos(180 - 2\theta)$ . Підставивши значення  $\Delta G_2$  і  $\Delta G_1$  в рівняння (4.4), отримаємо:

$$\Delta G = \frac{d}{\sin\Theta} [1 + \cos(180^\circ - 2\Theta)], \Rightarrow \Delta G = \frac{d}{\sin\Theta} [1 - \cos 2\Theta] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta G = \frac{d}{\sin\Theta} [1 - \cos^2 \Theta + \sin^2 \Theta], \Rightarrow \Delta G = 2d \sin \Theta. \quad (4.5)$$

Враховуючи умови інтерференції  $\Delta G = n \cdot \lambda$ , запишемо рівняння Бреггів у такому вигляді:

$$2d \sin \Theta = n \cdot \lambda, \quad (4.6)$$

яке є фундаментальним рівнянням рентгеноструктурного аналізу (В російськомовній літературі воно називається рівнянням Вульфа-Брегга).

Рівняння Бреггів пояснює процес дифракції лише з точки зору геометрії та не дає можливості зробити висновки щодо поширення рентгенівського випромінювання в кристалі. Умовою отримання бреггівського відбивання є наявність у кристалі достатньо великих когерентних ділянок, під якими розуміють такі ділянки, в яких атоми розміщені точно періодично. Порушення періодичності одночасно порушує когерентність. Чітко виражені дифракційні явища можна спостерігати тільки на кристалах із ділянками когерентності, більшими від 10 нм.

На противагу оптичному, бреггівське відбивання має місце тільки тоді, коли виконується умова (4.6). Тому для бреггівського відбивання часто використовують термін "локальне відбивання". Це означає, що монохроматичне випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda$  відіб'ється під кутом  $\Theta$  (кутом падіння) тільки тоді, коли міжплощинна відстань в кристалі буде задовільняти умову

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \Theta}. \quad (4.7)$$

Таким чином, згідно з (4.7) з поліхроматичного пучка променів під кутом  $\Theta$  відіб'ються промені тільки з певною довжиною хвилі. З іншого боку, оптичне відбивання здійснюється лишень від зовнішньої площини, тоді як у випадку бреггівського (рис. 4.3) в процесі відбивання бере участь уже весь об'єм кристала. Тому тут можна говорити про об'ємне відбивання. Товщина відбиваючого шару залежить від поглинаючих властивостей матеріалу, а також від типу та довжини хвилі.

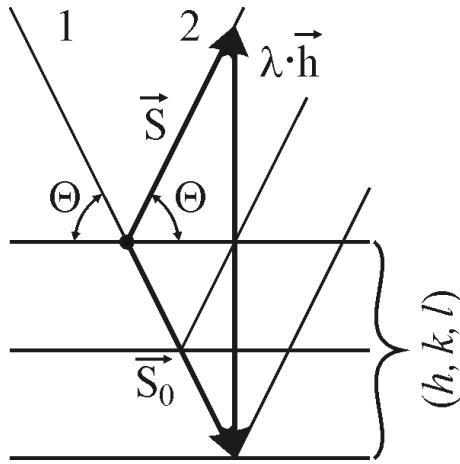
Із рівняння Бреггів можна визначити тільки величину міжплощинної відстані. Для визначення положення відбиваючих площин у кристалі та кутів між ними слід розглянути додаткові співвідношення. З метою опису величини міжплощинної відстані та напряму нормалі до площини з кожним сімейством площин  $(h, k, l)$  кристала співставляють вектор  $\vec{h}_{hkl}$  ( $\vec{h}$ ), який має такі властивості:

- вектор  $\vec{h}$  перпендикулярний відповідним площинам;
- абсолютна величина вектора  $\vec{h}$  рівна або кратна  $1/d$ , ( $d$  – міжплощинна відстань);
- вектор  $\lambda \cdot \vec{h}$  являє собою зміну хвильового вектора падаючого променя в результаті дифракції на ґратці кристала (рис. 4.4):

$$\vec{S} - \vec{S}_0 = \lambda \cdot \vec{h}, \quad (4.8)$$

де  $\vec{S}_0$  – падаючий, а  $\vec{S}$  – розсіяний промені. Якщо розсіювання абсолютно пружне, тобто  $|\vec{S}| = |\vec{S}_0|$ , то очевидно (рис. 4.4), що вектор  $\vec{h}$  перпендикулярний відбиваючим площинам  $(h, k, l)$ . Якщо вважати  $|\vec{S}| = |\vec{S}_0| = 1$ , то рівняння Бреггів записується у такому вигляді:

$$\lambda |\vec{h}| = 2 \cdot \sin\Theta = \frac{n \cdot \lambda}{d} \quad \text{або} \quad |\vec{h}| = \frac{n}{d} = \frac{1}{d_n}. \quad (4.9)$$



**Рис. 4.4.** Векторне рівняння Бреггів: 1) падаючий промінь; 2) відбитий промінь

Таким чином, рівняння (4.8) визначає як міжплощинну відстань, так і розміщення площин, оскільки зміна хвильового вектора променя внаслідок дифракції повністю визначається будовою кристалічної ґратки. Тому для визначення розміщення відбиваючих площин достатньо реєструвати значення кута  $\Theta$ , який задовільняє умову (4.9). Це дозволяє визначити, зокрема, взаємне розміщення відбиваючих площин та зовнішньої поверхні кристала.

Тепер всім можливим сімействам площин  $(h, k, l)_i$  кристала поставимо у відповідність сукупність векторів  $\vec{h}_i$ , виберемо загальний початок і розглянемо тільки положення кінця цих векторів. В результаті кожному сімейству площин кристала буде поставлена у відповідність одна точка (один вузол), сукупність яких утворює обернену ґратку кристала. Обернена ґратка кристала в загальному вигляді не збігається з реальною просторовою ґраткою; зберігається тільки її симетрія. Елементарні комірки прямої та оберненої ґратки також відрізняються. Елементарна комірка оберненої ґратки будується на одиничних базових векторах  $\vec{b}_1$ ,  $\vec{b}_2$  та  $\vec{b}_3$ , які залежать від значень одиничних векторів  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  та  $\vec{a}_3$  елементарної комірки просторової ґратки та визначаються такими співвідношеннями:

$$\vec{b}_1 = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_2 = \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}, \quad \vec{b}_3 = \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3}. \quad (4.10)$$

Можна зауважити, що  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 0$ , якщо  $i \neq j$  та  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 1$ , якщо  $i = j$ , тобто кожний базовий вектор елементарної комірки оберненої ґратки перпендикулярний до двох інших аналогічних векторів просторової ґратки. Тоді вектор  $\vec{h}$  може бути записаний через одиничні вектори оберненої ґратки:

$$\vec{h} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3, \quad (4.11)$$

де коефіцієнти пропорційності  $h, k, l$  є індексами Міллера.



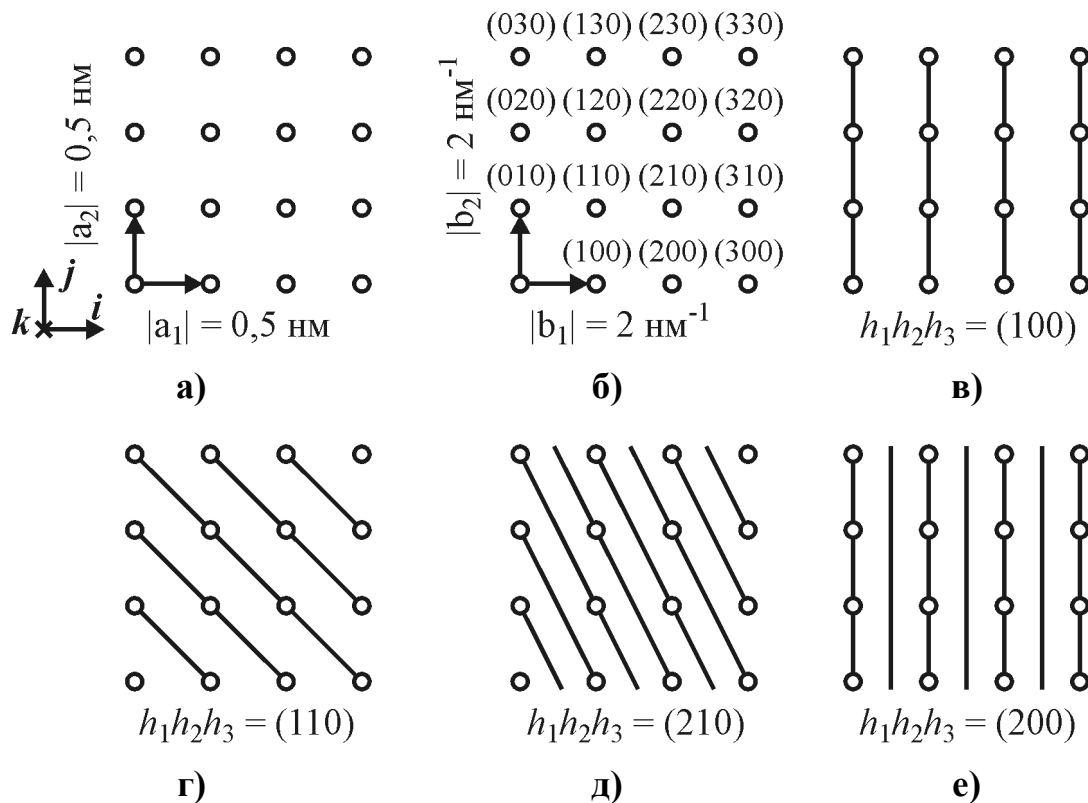
Крім індексів Міллера ( $h, k, l$ ), у рентгеноструктурному аналізі часто використовують так звані індекси Лауе  $h_1, h_2, h_3$ . Вони пропорційні індексам Міллера:  $h_1 = n \cdot h, h_2 = n \cdot k, h_3 = n \cdot l$ , де  $n$  – ціле число, яке характеризує порядок інтерференції. Наприклад, відбивання з індексами інтерференції (Лауе) (200) і (300) відповідають інтерференції 2-ого і 3-ого порядку на площинах ґратки з індексами Міллера ( $h, k, l$ ) = (100).

Для опрацювання дифракційних рентгенограм можна використовувати як індекси інтерференції (Лауе), так і індекси Міллера. Кожен із видів індексів має свої переваги для розв'язування певних конкретних рентгеноструктурних завдань. У разі використання індексів інтерференції рівняння Бреггів набуває простішого вигляду:

$$2d_n \cdot \sin\Theta = \lambda. \quad (4.12)$$

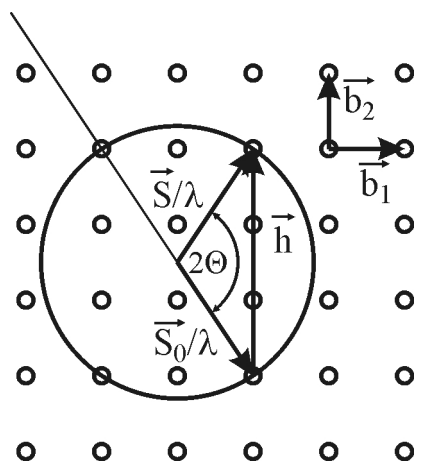
Якщо порівняти (4.12) і (4.7), то можна побачити, що  $d_{hkl} = n \cdot d_{h_1 h_2 h_3}$ . Перевага застосування індексів інтерференції полягає в тому, що порядок інтерференції не потрібно визначати окремо за допомогою спеціального розрахунку. З іншого боку, перехід до індексів Міллера необхідний тільки тоді, коли потрібно отримати інформацію щодо симетрії ґратки.

Для прикладу, розглянемо просту кубічну ґратку, стала якої  $a = |a_1| = |a_2| = |a_3| = 0,5 \text{ нм}$ . (рис. 4.5). Для оберненої ґратки визначаємо  $\vec{b}_1 = [(0,5 \text{ нм} \cdot \vec{j}) \times (0,5 \text{ нм} \cdot \vec{k})] / (0,125 \text{ нм}^3) = 2 \text{ нм}^{-1} \cdot \vec{i}$ , в аналогічний спосіб



**Рис. 4.5.** Взаємозв'язок між просторовою (а) і оберненою (б) ґратками. Площини в просторовій ґратці: в) (100), г) (110), д) (210), е) (200) та відповідні їм вузли в оберненій ґратці (б)

$\vec{b}_2 = 2 \text{ nm}^{-1} \cdot \vec{j}$  та  $\vec{b}_3 = 2 \text{ nm}^{-1} \cdot \vec{k}$ . Вектори оберненої ґратки паралельні векторному добутку відповідних двох векторів прямої ґратки. Оскільки в прямій кубічній ґратці одиничні вектори  $\vec{a}_i$  перпендикулярні між собою, то очевидно, що одиничні вектори  $\vec{b}_i$  оберненої ґратки також перпендикулярні між собою та паралельні відповідним векторам  $\vec{a}_i$ . Сукупності відбиваючих площин просторової ґратки та відповідні їм вузли оберненої ґратки позначені за допомогою індексів інтерференції (Лауе), як показано на рис. 4.5.



**Рис. 4.6.** Сфера Евальда

Векторному рівнянню Бреггів  $(\vec{S} - \vec{S}_0)/\lambda = \vec{h}$  можна надати просту геометричну інтерпретацію, яка називається побудовою Евальда. Вона еквівалентна побудові, показаній на рис. 4.4, однак здійснюється в просторі оберненої ґратки. Розглянемо інтерференційну картину, створювану кристалом, на який падає монохроматичний паралельний пучок рентгенівських променів (рис. 4.6). Напрямок падіння первинного променя задає вектор  $\vec{S}_0/\lambda$ , який має абсолютну величину рівну  $1/\lambda$ . Вектор  $\vec{S}_0/\lambda$  закінчується на деякому вузлі оберненої ґратки, а вектор  $\vec{h}$  починається з цього вузла (в просторовій ґратці це відповідає умові падіння променя  $\vec{S}_0$  на сімейство кристалографічних площин). Як і на рис. 4.4, обидва вектори  $\vec{S}/\lambda$  та  $\vec{S}_0/\lambda$  на рис. 4.6 мають загальну початкову точку, а кут між ними становить  $2\Theta$ , причому  $0 \leq 2\Theta \leq 180^\circ$ . Проведемо коло з центром у початковій точці векторів  $\vec{S}/\lambda$  і  $\vec{S}_0/\lambda$  з радіусом  $R = \vec{S}/\lambda$ . Це коло є геометричним місцем усіх можливих кінцевих точок вектора  $\vec{S}/\lambda$ . Якщо перейти до об'ємного зображення, то коло перетвориться в поверхню (сферу) Евальда, яка буде геометричним місцем усіх можливих кінцевих точок вектора  $\vec{S}/\lambda$ .

Оскільки, відповідно до (4.8), різниця векторів  $\vec{S}/\lambda$  і  $\vec{S}_0/\lambda$  дорівнює вектору  $\vec{h}$ , а сукупність векторів  $\vec{h}_i$  утворює обернену ґратку, то сфера Евальда тим самим визначає умови дифракції рентгенівських променів. Якщо тепер сумістити початок оберненої ґратки (000) з кінцем вектора  $\vec{S}_0/\lambda$ , який лежить на сфері Евальда, то умова дифракції виконується тоді, коли через вузол оберненої ґратки, що відповідає вектору  $\vec{h}$ , також проходить поверхня сфери Евальда.

За допомогою сфери Евальда можна також класифікувати методи проведення рентгеноструктурних досліджень. Якщо для дослідження монокристалів змінити деякі елементи побудови сфери Евальда, то в кожному

**Таблиця 4.2.** Методи дослідження монокристалів

№ п/п	Змінні параметри	Вид випромінювання	Особливості досліджуваного об'єкту	Методи	Призначення
1	-	Монохроматичний паралельний пучок	Рухомий або нерухомий монокристал	Рентгенівська топографія	Недосконалості будови кристала
2	Довжина хвилі	Поліхроматичний паралельний пучок	Нерухомий монокристал або монокристалічні ділянки ( $\varnothing_{\min} = 100$ мкм)	Метод Лауе	Симетрія кристалів, орієнтація і недосконалості будови
3	Напрямок випромінювання	Монохроматичний розбіжний пучок	Монокристалічні ділянки ( $5 \div 100$ мкм), нерухомий монокристал	Метод Косселя і ширококутова техніка	Параметри ґратки кристалів
4	Положення кристала	Монохроматичний паралельний пучок	Монокристал у вигляді стовпчика $\varnothing = 1$ мм, монокристал, що обертається	Методи обертання кристала, Вайсенберга, гоніометра	Параметри ґратки, орієнтації, дефекти

конкретному випадку можна отримати певний ряд інформативних інтерференційних максимумів. В табл. 4.2 наведена класифікація таких методів дослідження, які є основою сучасного рентгеноструктурного діагностування структур ВІС.

Більшість матеріалів, які використовують у технології ВІС – полікристали. Це означає, що для дослідження таких матеріалів слід розробити методи, відмінні від методів дослідження монокристалів. Тому постає завдання розроблення моделі інтерференції в полікристалі. Тут необхідно вирішити два важливі питання:

- 1) Яка геометрія дифракції в полікристалах?
- 2) Які кристаліти полікристала беруть участь у відбиванні?

Для вирішення поставленого завдання скористаємось векторним рівнянням Бреггів (4.8). Розглянемо конкретний вектор  $\vec{h}_{hkl}$ , який належить усім кристалітам взірця. Оскільки кожний кристаліт має свою орієнтацію відносно об'єму полікристала, то у відповідних кристалітах векторів  $(\vec{h}_{hkl})_i$  результуючі напрями відрізнятимуться. Тут можна виділити такі два загальні випадки:

- а) довжини всіх векторів  $(\vec{h}_{hkl})_i$  однакові;
- б) всі вектори  $(\vec{h}_{hkl})_i$  виходять з однієї точки.

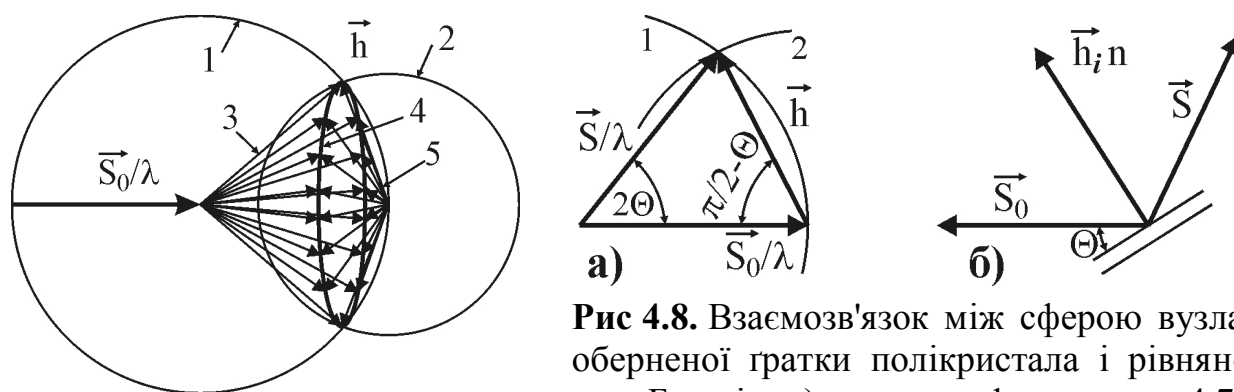
Розглянемо ідеальний полікристал, в якому кристаліти розподілені статистично рівномірно. Вважатимемо також, що в об'ємі взірця, який

збуджений первинним випромінюванням, є багато кристалітів. Тоді сукупність усіх векторів  $(\vec{h}_{hkl})_i$  дає сферу. Якщо в побудові сфери Евальда положення сімейства площин монокристала характеризувалось лише однією точкою, то в ідеальному полікристалі цим площинам відповідатиме деяка сфера. Така сфера полярного комплексу називається сферою оберненої ґратки; іншими словами, вузлом оберненої ґратки полікристала є сфера радіуса  $1/d_n = |\vec{h}_i|$ , а її поверхня у випадку ідеального полікристала буде рівномірно покрита відповідними точками.

Будуючи сферу Евальда полікристала (на відміну від монокристала) розглядають не точки оберненої ґратки, які лежать на сфері Евальда (1), а її перетин зі сферою вузла оберненої ґратки (2), який являє собою коло (4), що називається колом відбивання (дебаєвське кільце) (див. рис. 4.7). Якщо з'єднати точки цього кола з центрами сфери Евальда і вузла оберненої ґратки, то отримаємо деякий конус (3), про який можна зробити такі висновки:

1. Лінії (3), що з'єднують центр сфери Евальда з точками дебаєвського кільця (4), являють собою суму променів, відбитих від площин  $(h, k, l)$  усіх кристалітів, і складають бічну поверхню конуса. Віссю дебаєвського конуса є первинний промінь, а кут при його вершині становить  $4\Theta$ .

2. Лінії (5), що з'єднують центр сфери вузла оберненої ґратки полікристала і точки дебаєвського кільця (4), характеризують нормалі до відбиваючих площин  $(h, k, l)$  ґраток усіх кристалітів. Вони також описуються бічною поверхнею конуса. Віссю цього конуса також є первинний промінь, а кут при вершині становить  $\pi - 2\Theta$  (див. рис. 4.8, а). Рис 4.8, б демонструє, що кут між первинним променем та відбиваючою площиною повинен завжди бути рівним  $\Theta$ . Таким чином, можна зв'язати між собою модель сферичних вузлів оберненої ґратки полікристала та векторне рівняння Бреггів.



**Рис. 4.7.** Модель полярного комплексу полікристала

**Рис 4.8.** Взаємозв'язок між сферою вузла оберненої ґратки полікристала і рівнянням Бреггів. а) перетин сфер на рис. 4.7; б) умови дифракції. 1) сфера Евальда; 2) сфера вузла оберненої ґратки

Якщо необхідно поширити модель на всі можливі площини від  $(h_1, k_1, l_1)$  до  $(h_n, k_n, l_n)$ , то для кожного виду площин  $(h_i, k_i, l_i)$  слід побудувати сферу радіуса  $|\vec{h}_i|$  (рис 4.8, б). Тоді отримуємо систему концентричних сфер, які, перетинаючись зі сферою Евальда, утворюють систему концентричних кіл.

### 4.3. Дослідження полікристалічних взірців

Вже зазначалося вище (п. 4.2), що більшість технічних матеріалів являють собою полікристали. Як і у випадку монокристалів, структура окремих кристалітів полікристала становить значний інтерес. Однак щодо технічних матеріалів, на перший план постають питання реальної структури – розподіл точкових дефектів, густин дислокацій та стан напружень, особливо у шаруватих структурах, оскільки саме недосконалості кристалічної ґратки змінюють властивості цих матеріалів у широких межах. Іншим важливим чинником, який впливає на властивості монокристалічних матеріалів, є їхня структура. Розглянемо тепер, яку інформацію щодо полікристала можна отримати, якщо рентгенівське або інше високоенергетичне випромінювання дифрагує на полікристалічному взірці.

Згідно з рівнянням Бреггів (4.7) на площинах різних типів ( $h_n, k_n, l_n$ ) виникають відбивання різної інтенсивності під відповідними кутами  $\Theta_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ). Тоді функція

$$I_n = f(\Theta_n) \quad (4.13)$$

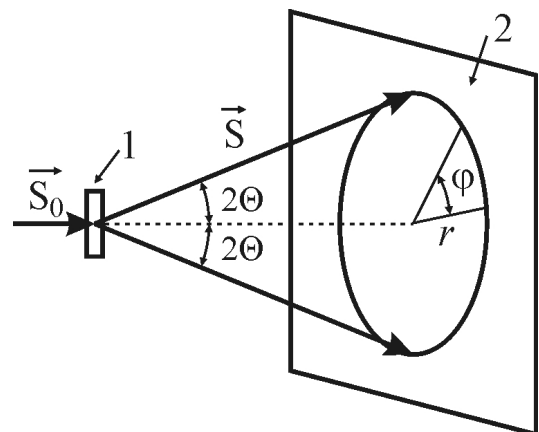
визначає радіальний (кутовий) розподіл інтенсивності. Вона дозволяє ідентифікувати всі фази, що входять до складу структури. За допомогою сферичної моделі вузлів оберненої ґратки описується геометрія всіх променів  $\vec{S}$ , дифрагованих на площинах полікристала. Внаслідок різноманітних орієнтацій окремих кристалітів (зерен) дифраговані промені утворюють поверхню конуса. Віссю цього конуса є первинний промінь  $\vec{S}_0$ , вершина конуса збігається зі збудженою первинним променем ділянкою взірця, а кут при вершині конуса ( $4\Theta$ ) в чотири рази більший від кута відбивання  $\Theta$ . Якщо тепер цей дебаєвський конус зареєструвати на плоскій плівці, розміщеній перпендикулярно первинному променю, то отримаємо дифракційне дебаєвське кільце (рис. 4.9). Інтенсивність уздовж інтерференційного кільця

$$I = I(\varphi, r = \text{const}) = I(\varphi), \quad (4.14)$$

де  $\varphi$  і  $r$  – полярні координати, будемо називати азимутальною інтенсивністю.

Розподіл азимутальної інтенсивності дає інформацію щодо розподілу зерен за розмірами, текстури та орієнтаційних співвідношень між окремими зернами. Азимутальний розподіл за кутом  $\varphi$  та розподіл інтенсивності за кутом  $\Theta$  є функціями, які визначають структуру полікристала. Реальна структура зерна на такі розподіли фактично не впливає.

Якщо необхідно отримати інформацію щодо реальної будови кристалітів, то слід аналізувати всю підструктуру в цілому. Детальний аналіз



**Рис. 4.9.** Азимутальний розподіл інтенсивності падаючого рентгенівського променя: 1) взірець, 2) плоска плівка

рефлексів показує, що їхня інтенсивність не обмежується певним кутом  $\Theta_0$ , відбивання спостерігаються також у діапазоні кутів  $\Theta_0 \pm \Delta\Theta$ ,  $\Delta\Theta \ll \Theta_0$ . Така ситуація враховується шляхом введення функції розподілу інтенсивності рефлексу:

$$I(\Theta_0 \pm |\Delta\Theta|) = f(\Theta_0 \pm |\Delta\Theta|), \quad 0 < |\Delta\Theta| \ll \Theta. \quad (4.15)$$

Знання положення максимуму цієї функції є необхідним для прецизійного визначення сталої ґратки. Оскільки на величину сталої ґратки можуть впливати точкові дефекти кристалів (атоми заміщення та вакансії), то виникає необхідність дослідження цих точкових дефектів. Якщо положення максимуму за різних кутів падіння  $\Theta$  первинного кута на поверхню взірця змінюється, то можна визначити величину напружень у взірці (оскільки дефекти спотворюють ґратку і є причиною виникнення напружень). Профіль функції розподілу інтенсивності рефлексів у взірці також є важливим параметром, оскільки дозволяє визначити густину дислокацій. Значне зменшення розмірів ділянок когерентного розсіювання в кристалах і наявність неоднорідностей у твердому розчині призводить до збільшення ширини (профілю) рентгенівської лінії. До того ж інтегральна інтенсивність  $I_{\text{заг}}$ , яка являє собою інтеграл функції розподілу інтенсивності рефлексу (4.14) у вигляді

$$I_{\text{заг}} = \int_{\Theta - \Delta\Theta}^{\Theta + \Delta\Theta} I(\Theta \pm |\Delta\Theta|) d\Theta \quad (4.16)$$

дає вже нам параметр, що характеризує структуру та дозволяє проводити якісний і кількісний фазовий аналіз.

Розглянемо тепер техніку отримання рентгенограм. У табл. 4.3 наведено

**Таблиця 4.3.** Методи дослідження полікристалів

№ п/п	Метод	Реєстрований розподіл інтенсивностей	Вимоги до взірця
1	Плоска плівка на просвіт	Азимутальний розподіл	Компактний взірець
2	Плоска плівка на відбивання	Азимутальний розподіл	Компактний взірець, особливих вимог до геометрії взірця немає, можливе дослідження великих взірців
3	Метод Дебая-Шеррера	Кутовий розподіл інтенсивності, частковий азимутальний розподіл	Порошкова проба, компактні взірці, дріт діаметром до 1 мм
4	Дифрактометричний метод з лічильником	Кутовий розподіл інтенсивності, розподіл інтенсивностей відбивання	Компактні взірці з плоскою поверхнею (шліфованою або нешліфованою), порошкові проби

огляд найпоширеніших методів рентгеноструктурного аналізу полікристалів. За способом реєстрування дифрагованого випромінювання розрізняють методи, де в якості детектора використовують фотоплівку або лічильник рентгенівських фотонів. Якщо не існує жодних обмежень, зумовлених характером матеріалу взірця чи характером необхідної інформації щодо нього, то перевагу віддають дифрактометричному методу з лічильником. Причиною цього є простіша процедура опрацювання рентгенограм, отриманих на дифрактометрі. Згідно з нею, одночасно реєструють значення інтенсивності дифрагованого випромінювання та відповідного кута дифракції, а отриману інформацію безпосередньо опрацьовують за допомогою відповідного апаратного обладнання та програмного забезпечення методу.

Аналізуючи найважливіші методи реєстрування дифрактограм, наведені в табл. 4.3, можемо зробити висновок, що не існує способу, який би мав перевагу над іншими.

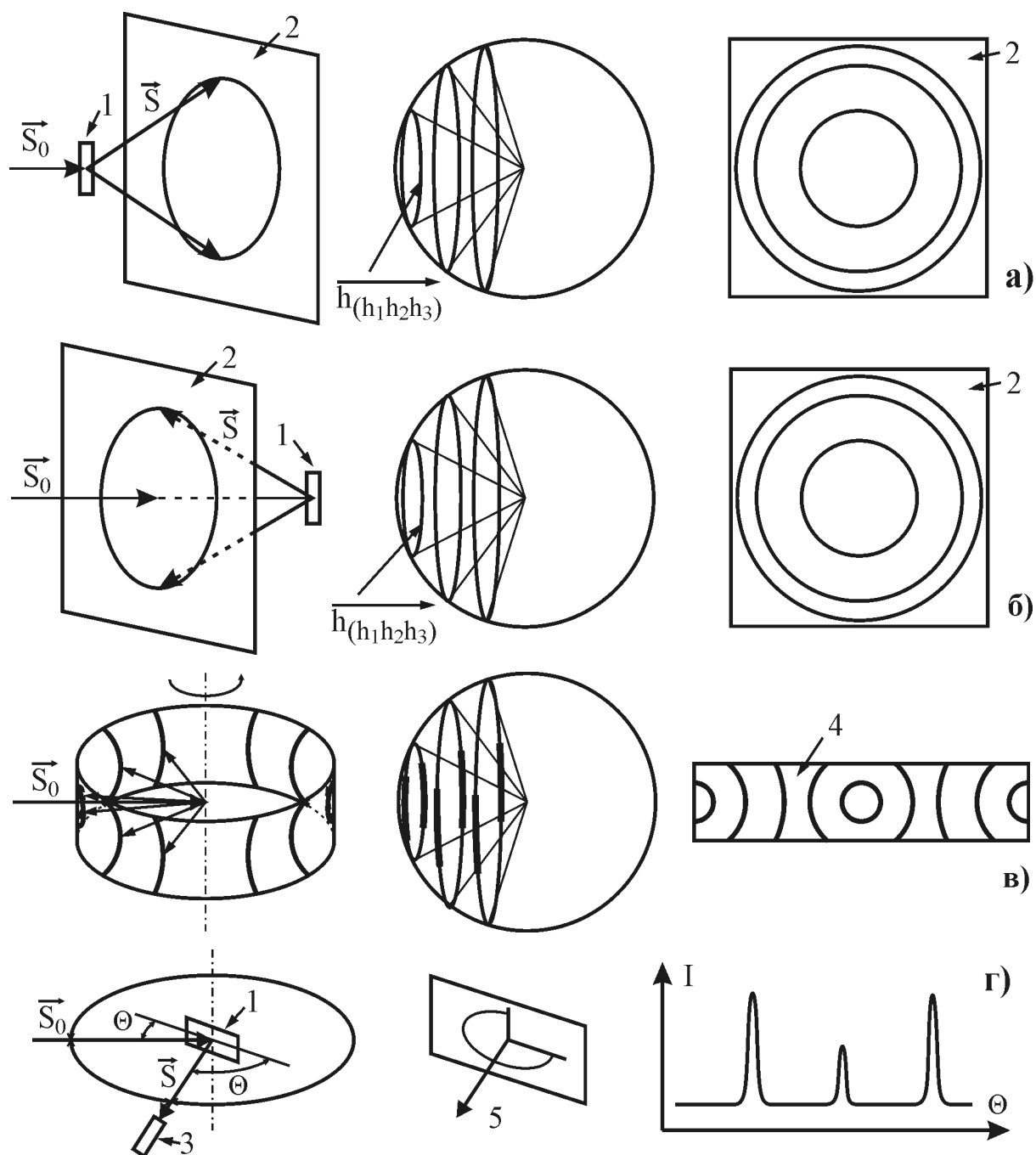
На рис. 4.10 схематично показані окремі методи дослідження та вигляд відповідних рентгенограм і дифрактограм. Отримані на рентгенограмах і дифрактограмах ділянки взірців виділені на сфері проєкцій жирними лініями. З рис. 4.10 можна зробити два важливі висновки:

1. Не існує методу, який дозволяв би одночасно реєструвати як азимутальний (за кутом  $\varphi$ ), так і за кутом  $\Theta$  розподіли інтенсивностей.

2. Недоліком дифрактометричного методу є те, що тільки незначна доля всіх зерен взірця бере участь у формуванні дифракції. Якщо в результаті вимірювань треба отримати кількісні висновки, то необхідною умовою є рівномірний розподіл орієнтацій великої кількості кристалітів по всій сфері вузла оберненої ґратки.

Рентгенівський дифрактометр вимагає детального опису, оскільки переважна кількість рентгенодифракційних досліджень здійснюється саме дифрактометричним методом. В якості детекторів випромінювання використовують пропорційні лічильники Гейгера-Мюллера, а також сцинтиляційні лічильники. Геометрія випромінювання відповідає принципу фокусування Бреґга-Брентано. Рис. 4.11 демонструє хід променів, розміщення фокуса трубки, взірця та детектора випромінювання для схеми Бреґга-Брентано.

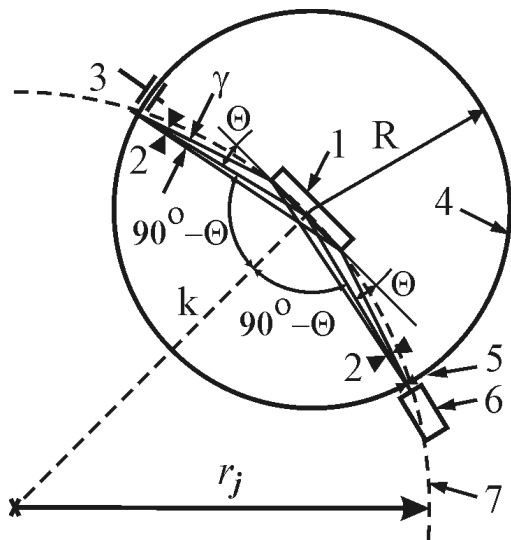
У цій схемі для обмеження розходження рентгенівського променя використовують горизонтальні та вертикальні діафрагми. Основна особливість конструкції дифрактометра полягає в тому, що взірець розміщується в центрі круга гоніометра, а детектор, який реєструє дифраговане рентгенівське випромінювання – на крузі гоніометра. На відміну від фотопластинки, реєстрування відбивання рентгенівських променів здійснюється не одночасно для всіх можливих інтерференційних кутів  $\Theta$ , а послідовно. Під час реєстрування взірець повертається з кутовою швидкістю, вдвічі меншою, ніж кутова швидкість детектора. Завдяки цьому, нормалі до взірця завжди утворюють кут  $(90 - \Theta)$  з первинним і відбитим променями. Відбивання здійснюється від тих площин кристалічної ґратки, які розміщені паралельно поверхні взірця (рис. 4.10, г).



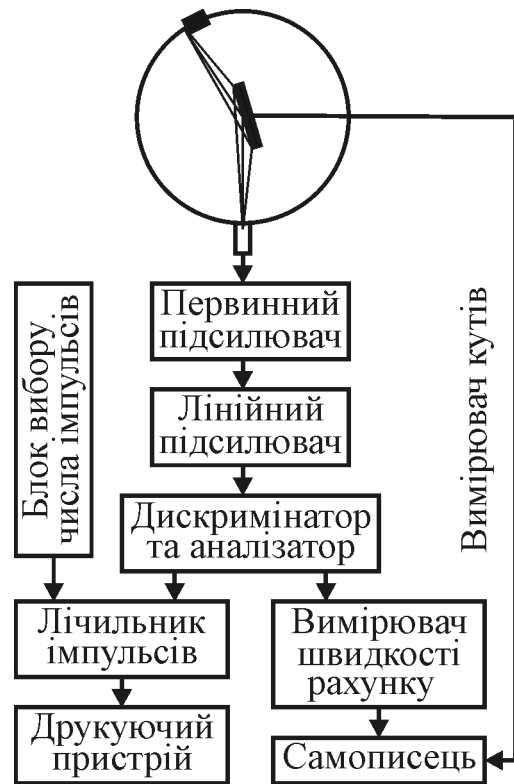
**Рис. 4.10.** Схеми реєстрування дифрактограм для полікристалів: а) на плоску плівку на просвіт; б) на плоску плівку відбитими променями; в) метод Дебая-Шеррера; г) дифрактометричний метод. 1) взірець; 2) плівка; 3) детектор; 4) дебаєграма; 5) відбиваючі площини, паралельні поверхні взірця

Особливість фокусування за принципом Брегга-Брентано полягає в тому, що фокус трубки, взірець та щілина детектора є точками кола фокусування, до того ж поверхня взірця дотична до цього кола, радіус якого  $r_j = R / \sin \Theta$ , де  $R$  – радіус круга гоніометра. Використання такої схеми фокусування променя дає велику перевагу – на взірець падає абсолютно розбіжний пучок променів, які після відбиття знову сходяться в одну точку – вікно детектора (рис. 4.11). Така схема працює за правилами геометричної оптики і не вимагає





**Рис. 4.11.** Хід променів в схемі дифрактометричного методу Брегга-Брентано: 1) взірець; 2) щілини; 3) фокус трубки; 4) круг гоніометра; 5) щілина детектора; 6) детектор; 7) коло фокусування



**Рис. 4.12.** Блок-схема сучасного дифрактометра

додаткових пристроїв фокусування. Крім того, результати вимірювань не залежать від випадкових змін структури взірця завдяки його значній відбиваючій поверхні. Блок-схему сучасного дифрактометра демонструє рис. 4.12, з якого видно, що для реєстрування рентгенівських квантів можливі два способи вимірювань:

1. Вимірювання кількості імпульсів за секунду з одночасним реєструванням кута дифракції. Для цього детектор і взірець безперервно обертаються з різними, але сталими швидкостями (швидкість обертання взірця вдвічі менша). Дифрактометр має передавальний механізм, за допомогою якого можна встановлювати кутову швидкість обертання в межах від  $2^\circ$  до  $(1/30)^\circ$  за 1 хв.

2. Вимірювання кількості імпульсів за заданий проміжок часу або визначення часу досягнення певної (заданої) кількості імпульсів для фіксованих значень кутів повороту, які задають за допомогою покрокового обертання детектора та взірця.

#### 4.4. Нові методи рентгенівської дифрактометрії та топографії для дослідження приповерхневих шарів структур ВІС і надграток

Рентгенівська дифрактометрія та топографія є високоефективними методами аналізу структурних порушень у кристалах високого ступеня чистоти. Такі методи використовують для вимірювання нанотовщин плівок оксиду на поверхні напівпровідника чи параметрів перехідного шару плівка-

підкладка, визначення топографії оксидного шару, а також для дослідження надграток на кшталт GaAs-AlAs.

Порівняно з іншими способами дослідження структури кристалів названі методи мають ряд переваг, серед яких слід відмітити високу точність визначення параметрів ґратки кристала ( $\Delta d/d \approx 10^{-5} \div 10^{-6}$ ), неруйнівний характер та експресність вимірювань, особливо за умови використання потужних рентгенівських генераторів або синхротронного випромінювання.

У випадку звичайної бреггівської дифракції мінімальна глибина проникнення рентгенівських променів у кристал, яка називається довжиною екстинкції, становить, залежно від речовини, кута падіння, порядку відбивання та довжини хвилі випромінювання, величину  $1 \div 10$  мкм. В зв'язку з цим ще недавно вважалось, що рентгенівські промені не є оптимальним засобом для вивчення приповерхневих шарів субмікронних структур ВІС. Однак останнім часом було досягнуто значного прогресу у підвищенні роздільної здатності рентгенівського експерименту завдяки так званій ковзній схемі дифракції в геометрії Бреґга-Лауе та методу асимптотичної бреггівської дифракції (АБД).

В ковзній схемі дифракції рентгенівських променів у геометрії Бреґга-Лауе використовують відбиваючі площини кристала, які майже перпендикулярні до його поверхні. За такої умови кути падіння  $\Phi_0$  і виходу  $\Phi_h$  рентгенівських променів до поверхні кристала є дуже малими. Це означає, що різко зменшується глибина проникнення рентгенівських променів у кристал перпендикулярно до його поверхні (довжина екстинкції), завдяки чому досліджують тільки приповерхневі шари взірця.

В методі АБД реєстрування дифракційного розсіювання здійснюється в діапазоні кутів, далекому від точного значення бреггівського кута, тому непорушені ділянки монокристалу (об'єм) не дають внеску у вимірюваний сигнал. Натомість порушені приповерхневі шари завдяки ефектам інтерференції формують сигнал, який містить інформацію про характер порушень та межу розділу. Для прикладу розглянемо декілька методів практичного використання рентгенівської дифрактометрії в суб- і наномікронній технологіях.

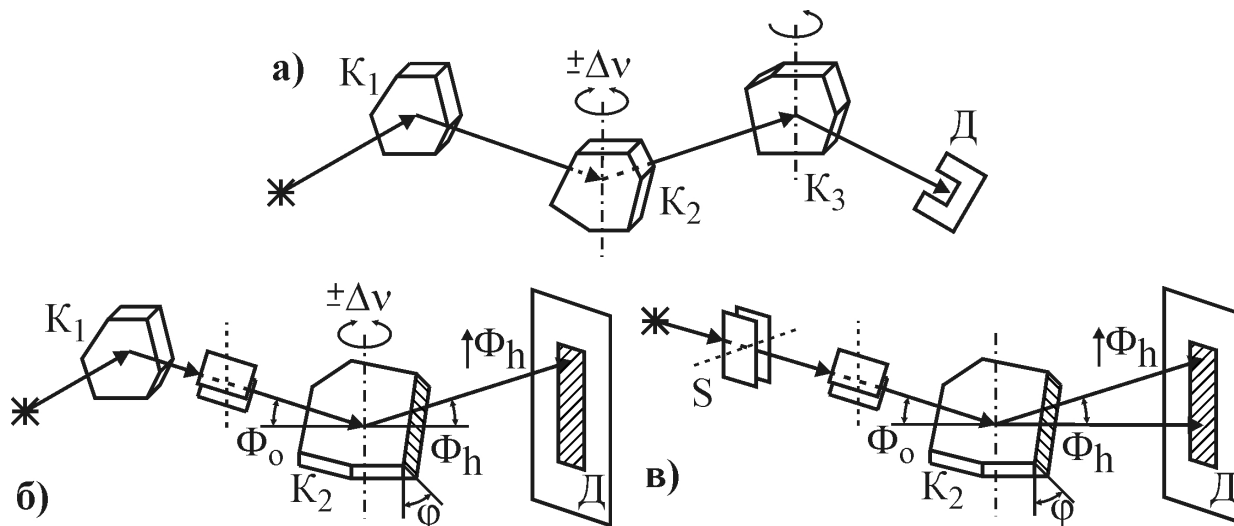
#### **4.4.1. Однокристалний метод асимптотичної бреггівської дифракції**

Оскільки в методі АБД вимірюють дифракційне розсіювання, зумовлене надзвичайно тонким (порівняно з об'ємом) порушеним приповерхневим шаром, то інтенсивність такого розсіяного випромінювання на декілька порядків нижча, ніж інтенсивність відповідного бреггівського піку. Саме тому головною умовою застосування методу АБД є усунення фонових випромінювань різної природи, зокрема дифузійного розсіювання робочим об'ємом вимірювальної камери та тримачем взірця. Для цього зазвичай використовують трикристальний рентгенівський спектрометр-дифрактометр, який дозволяє ефективно відділити дифракційно розсіяне досліджуваним взірцем випромінювання від фонового (дифузійного) випромінювання, а також забезпечує високу роздільну здатність методу порядку декількох кутових секунд. У випадку ковзної геометрії Бреґга-Лауе метод АБД легко

реалізують без третього кристала-аналізатора, який замінюють скануванням із щілиною. Така реалізація методу можлива завдяки тому, що малі зміни бреггівського кута  $\Theta_B$  призводять до набагато більших змін кута виходу променя  $\Phi_h$ , оскільки цей кут зв'язаний з кутом Бреггів співвідношенням:

$$\Phi_h^2 = (\Phi_0 - \Psi)^2 + 2(\Theta - \Theta_B) \cdot \sin(2\Theta_B), \quad (4.17)$$

де  $\Phi_0$  – кут падіння променя на кристал,  $\Psi = 2\varphi \cdot \sin \Theta_B$  – ефективний кут,  $\varphi$  – реальний кут скосу дифракційних площин (рис. 4.13).

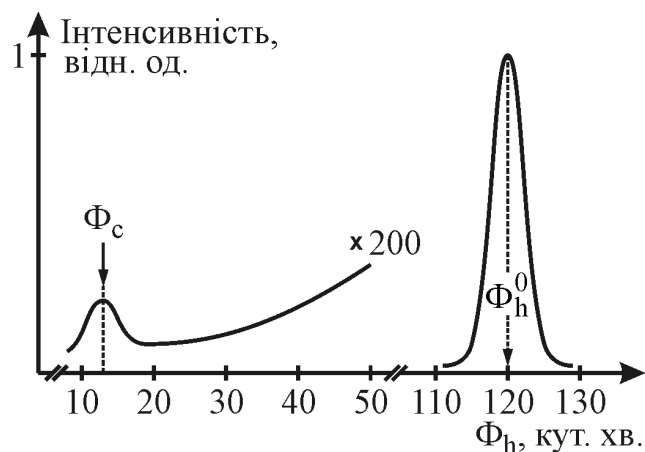


**Рис. 4.13.** Принципові схеми рентгенівської дифрактометрії на базі асимптотичної бреггівської дифракції: а) з використанням трикристального спектрометра ( $K_1K_2K_3$ ) ( $K_1$  – кристал-монохроматор;  $K_2$  – досліджуваній кристал;  $K_3$  – кристал-аналізатор; D – сцинтиляційний лічильник); б) у ковзній геометрії Брегга-Лауе ( $\Phi_0, \Phi_h$  – кути падаючого ковзного та дифрагованого випромінювання з поверхні взірця відповідно);  $\varphi$  – кут відхилення дифракційних площин від нормалі до поверхні; D – детектор); в) однокристална дифрактометрія

З формули (4.17) слідує, що зміна кута  $\Theta_B$  приблизно на  $1''$  викликає зміну  $\Phi_h$  на  $1'$  (для цього слід скористатися відомим співвідношенням  $\Delta\Phi_h \approx (d\Phi_h/d\Theta_B) \cdot \Delta\Theta_B$ ). Тому скануюча за кутом  $\Phi_h$  щілина з приймальним вікном розміром в  $1'$  еквівалентна третьому кристалу-аналізатору з роздільною здатністю порядку однієї кутової секунди ( $1''$ ). При цьому кути фонового розсіювання за шкалою кутів виходу  $\Phi_h$  не залежать від кута  $\Theta_B$  і збігаються з основним бреггівським максимумом. Це означає, що якщо на кристал падає неколімоване за кутом  $\Theta_B$  випромінювання, то побічні механізми розсіювання дають випромінювання, яке гарантовано попадає в межі основного бреггівського піку. При цьому так звані "хвости" кривої відбивання формуються тільки за рахунок дифракційного розсіювання від досліджуваного кристала.

Таким чином, проблема очищення дифракційного розсіювання від фонового випромінювання, для вирішення якої необхідно було би перейти від

двокристальної дифрактометрії до трикристальної з додатковим кристалом-аналізатором, у цьому випадку вирішується автоматично. Крім того, відпадає потреба в колімації падаючого пучка кристалом-монохроматором. Прецизійні вимірювання "хвостів" кривої дифракційного розсіювання можна здійснювати також за допомогою однокристалного варіанту схеми (рис. 4.13, в).



**Рис. 4.14.** Крива дифракційного відбивання від еталонного зразка кремнію в геометрії Бреґґа-Лауе, отримана з використанням однокристалної схеми

Розглянемо результати дослідження розсіювання рентгенівських променів на пластинах монокремнію (КДБ-10(111)-4°) діаметром 100 мм, які розорієнтовані відносно площини (111) на кут  $\varphi = 4^\circ$  та відрізняються ступенем окисненої поверхні. Такі пластини зазвичай використовують для підкладок кремнієвих епітаксійних структур біполярних ВІС. В якості відбиваючих використовували площини (220) з ефективним кутом скосу  $\varphi = 3,5^\circ$  ( $\Psi = -167'$ ). Вимірювання здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН-1А, обладнаного типовою мідною рентгенівською трубкою потужністю 0,8 КВт, та

лінійного рентгенівського координатного детектора РКД-1, який одночасно реєстрував інтенсивність дифракційного розсіювання для 800 значень вихідного кута  $\Phi_h$ . Незважаючи на те, що під час експерименту взірець не обертався, одночасно фіксували як основний бреґґівський пік (максимум при куті  $\Phi_h^0 = |\Phi_0 + \Psi|$ ), так і пік, що відповідає куту виходу  $\Phi_h = \Phi_c = \sqrt{\chi_0}$  (де  $\Phi_c = 13,34'$  – критичний кут дзеркального відбивання,  $\chi_0$  – поляризованість взірця), а також випромінювання у всьому діапазоні кутів між ними (рис. 4.14).

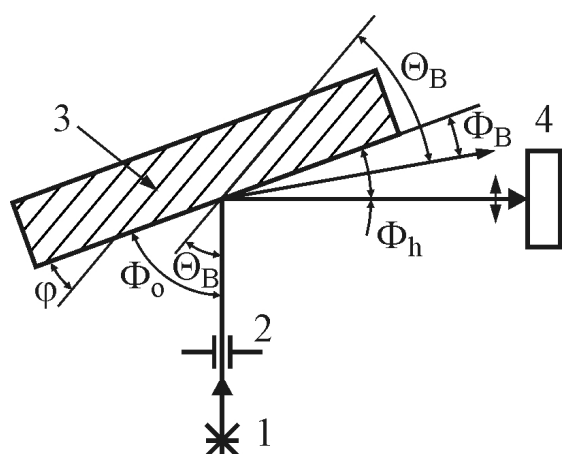
Отримані результати дали можливість з високою точністю визначити структуру зруйнованого шару після оброблення та газового травлення в хлористому водні. Модель такої структури передбачає, що на поверхні оброблених пластин є аморфний шар товщиною  $L_{ам}$ , а під ним – граничний шар товщиною  $L_{гр}$  з частковою аморфизацією, яка може бути описана через статичний чинник (фактор) Дебая-Валлера. Чутливість методу у визначенні товщини аморфного шару  $L_{ам}$  сягала величини 0,1 нм. У результаті експерименту було встановлено, що для взірця з шаром природного оксиду на поверхні  $L_{ам} = 1,2 \pm 0,2$  нм,  $L_{гр} = 1,1 \pm 0,2$  нм, а для взірця з шаром сформованого термічного оксиду товщиною 5 нм значення  $L_{ам} = 4,2 \pm 0,3$  нм і  $L_{гр} = 0,6 \pm 0,2$  нм. Ці величини зменшуються майже вдвічі, якщо пластини перед епітаксією обробити (травити) в хлористому водні (суміш  $HCl + 4\% H_2$ ).

#### 4.4.2. Метод одночасного реєстрування основного бреггівського піку та "хвостів" дифракційного відбивання від монокристала кремнію в різко асиметричній геометрії Брегга

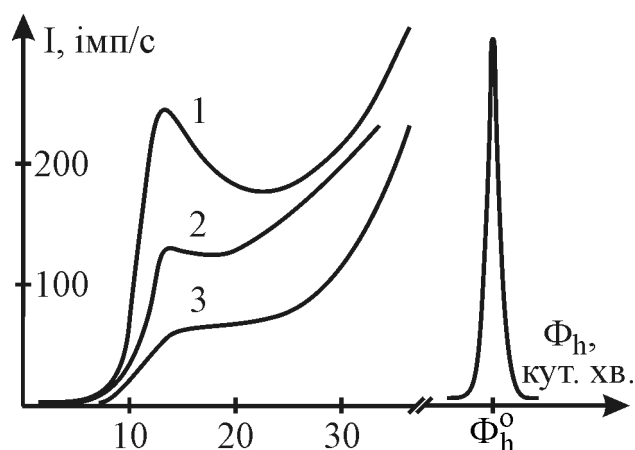
Схема ковзної дифракції в геометрії Брегга-Лауе ставить спеціальні вимоги до досліджуваних взірців. Крім того, вона має порівняно низьку просторову роздільну здатність. Цей недолік можна легко усунути, якщо використати різку асиметрію компланарної дифракції, схему якої демонструє рис. 4.15. Пучок рентгенівського випромінювання, пройшовши через  $\beta$ -фільтр і коліматор, що обмежує розмір пучка до  $0,1 \times 0,1$  мм, попадає на кристал, який забезпечує асиметричне бреггівське відбивання таким чином, що кут входу  $\Phi_0$  більший від кута виходу  $\Phi_h$ . Експериментальні вимірювання інтенсивності дифракційного розсіювання зручно проводити за умов, коли випромінювання, яке відповідає точному бреггівському піку (максимуму), становить з поверхнею монокристала Si кут  $\Phi_B = 1 \div 2^\circ$ .

Як приклад розглянемо вимірювання дифракційного розсіювання, зумовленого наявністю на поверхні пластин Si природного та термічного оксидів. Для експерименту було вибрано монокремнієві пластини кремнію КДБ-10(111)-4°. З метою утворення природного оксиду поверхня пластин піддавалась хіміко-механічному поліруванню з наступним хімічним обробленням у перекисно-аміачній та соляній сумішах (така процедура передуює епітаксійному нарощуванню). Ряд пластин було піддано термічному обробленню, в результаті чого на їхніх поверхнях було сформовано термічний оксид товщиною 5 та 20 нм.

Криві дифракційного відбивання від взірців з природним та термічним оксидом демонструє рис. 4.16. Тут дифракційні площини (311) розташовані під кутом  $\varphi = 27,1^\circ$  до поверхні взірців, а відповідний їм бреггівський кут для рентгенівського випромінювання  $\text{CuK}\alpha$  становить  $\Theta_B = 28,1^\circ$  ( $\Phi_B = 1^\circ$ ).



**Рис. 4.15.** Схема дифракції в різко асиметричній геометрії Брегга: 1) джерело випромінювання; 2) щілина коліматора; 3) досліджуваний монокристал; 4) детектор



**Рис. 4.16.** Криві дифракційного відбивання в різко асиметричній геометрії Брегга від пластини моно-Si з природним (1) та термічним оксидом, товщиною 5 нм (2) і 20 нм (3)

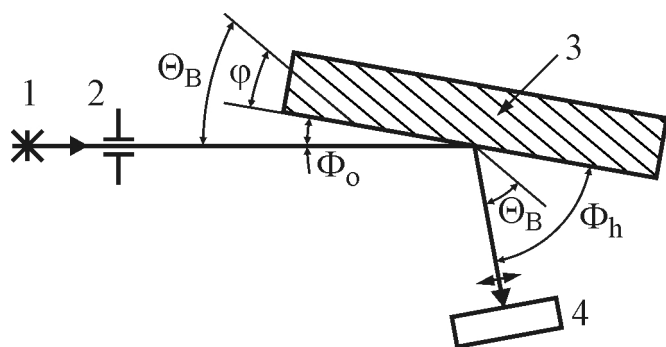
Вимірювання проводились за допомогою рентгенівського координатного детектора. З графіків видно, що положення основного брегівського піка є незмінним, в той час як інтенсивність та форма "хвостів" дифракційних кривих відрізняються між собою. Максимум поверхневого брегівського піку, який виникає за умови  $\Phi_h = \Phi_c$ , чітко виділяється для взірців з тоншим природним оксидом на поверхні Si-пластини та суттєво деформується (зменшується) за наявності на пластині моно-Si термічного оксиду, а зі збільшенням його товщини до 20 нм майже повністю зникає.

Таким чином, завдяки великому куту падіння та малому куту дифракційного випромінювання забезпечується висока чутливість до тонких (1 ÷ 20 нм) приповерхневих шарів моно-Si, що є важливим для контролю процесу формування надграток з різкими межами.

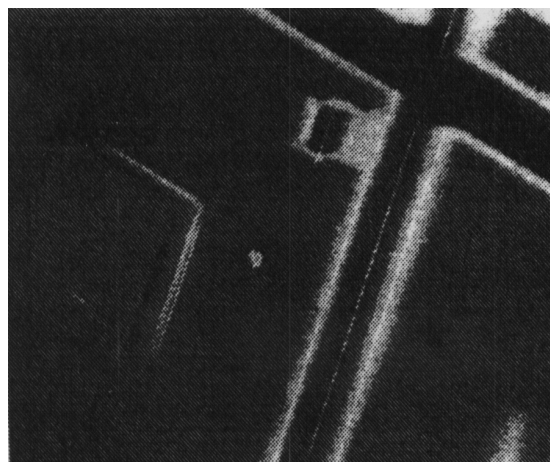
#### 4.4.3. Рентгенівська дифракційна топографія приповерхневих шарів монокристалів при ковзних кутах падіння променя

Гранично асиметричне відбивання в геометрії Бреґґа також використовують в дифракційній топографії. Рентгенооптичну схему такого методу демонструє рис. 4.17. Випромінювання від джерела, проходячи через систему щілин, попадає на взірець під малим кутом  $\Phi_0 = \Phi_c$ . В якості дифракційних вибирають такі площини, які утворюють з поверхнею монокристала кут  $\varphi \leq \Theta_B$ . Відбите від монокристала випромінювання реєструють за допомогою фотопластинки. Оскільки кути падіння випромінювання на поверхню кристала становлять у цьому випадку декілька кутових хвилин, метод має такі переваги:

- за рахунок повного зовнішнього відбивання проявляється чутливість до рентгеноаморфних плівок товщиною < 10 нм на поверхні монокристала;
- завдяки малій глибині екстинкції забезпечується висока чутливість до спотворень структури в шарах субмікронної товщини;
- одночасно опромінюється велика ділянка досліджуваного взірця, що у



**Рис. 4.17.** Принципова схема методу рентгенооптичної топографії в гранично асиметричній геометрії Бреґґа: 1) джерело рентгенівського випромінювання; 2) щілина коліматора; 3) досліджуваний монокристал; 4) фотопластина



**Рис. 4.18.** Топограма структури субмікронної ВІС зі складним оксидним профілем

разі отримання топограм дозволяє відмовитися від сканування чи використання багатокристалних схем;

– завдяки плоско-паралельному відбитому пучку рентгенівського випромінювання з великими кутами виходу знижуються вимоги до відстані між взірцем та фотопластиною.

На рис. 4.18 показано топограму взірця топології ВІС зі структурою оксиду товщиною 0,3 мкм на поверхні кремнієвої пластини КЕФ-4,5. Можна побачити, наскільки виразно проявляється малюнок оксиду на поверхні кристала. Топограми, отримані під різними кутами, дозволяють визначити напруження, які виникають на краях оксиду, що є важливим для встановлення генераційно-рекомбінаційних областей та відповідного їм зарядового стану.

#### **4.4.4. Рентгенівські методи контролю фазового й елементного складу тонких плівок і приповерхневих шарів субмікронних структур ВІС**

Завдання підвищення ступеня інтеграції ВІС, розроблення та впровадження нових електронних компонентів чи покращення характеристик уже існуючих вимагають широкої гами спеціалізованих методів вивчення структурного, елементного і фазового складу тонких плівок та приповерхневих шарів, які відповідають за термостійкість зарядового стану межі розділу функціональних структур ВІС. Серед поширених методів аналізу поверхні, які використовують для таких досліджень – мас-спектрометрії вторинних іонів чи Оже-спектроскопії, важливу роль відіграють також рентгенівські методи. Тут насамперед слід відмітити ті їхні модифікації, в яких використовують уже розглянуте нами ковзне падіння рентгенівських пучків, завдяки якому зменшується глибина проникнення від десятків чи одиниць мікрон до десятих і сотих долей мікрона.

Застосування таких методів за умов повного зовнішнього відбивання (ПЗВ) рентгенівських променів дає змогу отримувати дані, що відносяться до приповерхневих шарів товщиною порядку одиниць нанометрів. Завдяки цьому, вказані рентгенівські методи є потужним неруйнівним засобом контролю тонких плівок шаруватих структур та дослідження властивостей поверхні. В цьому підрозділі розглянемо методи контролю елементного складу на базі рентгенівського флуоресцентного аналізу зі збудженням за умов повного зовнішнього відбивання (РФА-ПЗВ, англ. Total Reflection X-ray Fluorescence – TXRF) і аналізу елементного складу на основі рентгенівської дифрактометрії в схемі ковзного падіння пучка.

Явище ПЗВ рентгенівських променів аналогічне повному внутрішньому відбиванню оптичних променів і спостерігається у випадку падіння електромагнітної хвилі на межу розділу середовищ з різними показниками заломлення (для вибраної довжини хвилі), причому на межі розділу в напрямі поширення хвилі показник заломлення зменшується. Якщо для електромагнітних хвиль оптичного діапазону показник будь-якого оптичного середовища завжди більший від показника заломлення вакууму (рівного одиниці), то для рентгенівських променів навпаки: показник заломлення довільного середовища становить  $n = 1 - \delta$ , що завжди менше, ніж для

вакууму. Величина  $\delta$  має значення порядку  $10^{-6} \div 10^{-5}$  і залежить як від довжини хвилі, так і виду речовини. Терміни "внутрішнє" та "зовнішнє" доволі умовні; вони відображають тільки загальноприйняті схеми спостереження одного і того ж явища – повного відбивання.

Другою умовою ПЗВ є падіння колімованого пучка рентгенівських променів на поверхню взірця під кутом, меншим критичного значення  $\varphi_c$ . За таких умов падаючий рентгенівський пучок зазнає 100%-го відбивання. Значення  $\varphi_c$  (в радіанах) для матеріалів, які складаються з одного виду атомів, описується виразом

$$\varphi_c = \lambda \cdot \sqrt{5,4 \cdot 10^{10} \cdot Z \cdot \rho / A}, \quad (4.18)$$

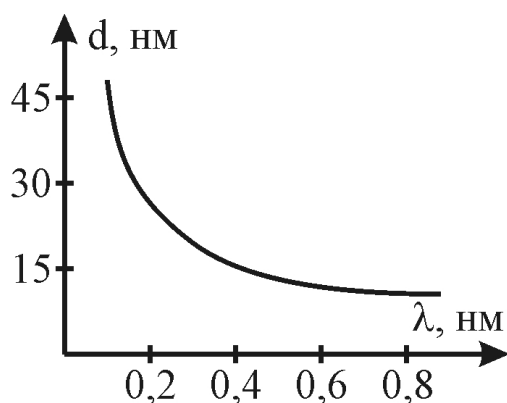
де  $Z$  – атомний номер,  $A$  – атомна маса,  $\rho$  – густина матеріалу ( $\text{г/см}^3$ ),  $\lambda$  – довжина хвилі випромінювання (см). З (4.18) слідує, що значення  $\varphi_c$  зростає зі збільшенням густини матеріалу та довжини хвилі (відношення  $Z/A$  для більшості матеріалів має значення в межах  $0,4 \div 0,5$ ). Наприклад, якщо для  $\text{SiO}_2$  з використанням лінії випромінювання  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0,071$  нм)  $\varphi_c = 0,1^\circ$ , то для вольфраму (з використанням  $\text{CoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0,178$  нм) кут ПЗВ збільшується вже до  $\varphi_c = 0,67^\circ$ . Сучасні гоніометричні пристрої мають точність налаштування  $(1 \div 5) \cdot 10^{-3}$  град, що дозволяє якісно реалізувати ефект ПЗВ.

Важливою особливістю ефекту ПЗВ є мала глибина проникнення (d) рентгенівського випромінювання у взірець:

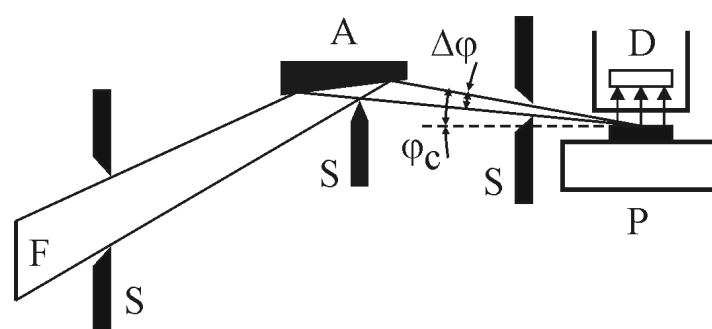
$$d = 0,5 \cdot \sqrt{\lambda / (\pi \cdot \mu)}, \quad (4.19)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі випромінювання (см),  $\mu$  – лінійний коефіцієнт поглинання середовища ( $\text{см}^{-1}$ ). На рис. 4.19 показано залежність глибини проникнення в кремній від довжини хвилі рентгенівського випромінювання, розраховану за відомим спектральним поглинанням  $\mu(\lambda)$ .

Таку властивість ефекту ПЗВ використовують в методі рентгенівського флуоресцентного аналізу (РФА), за допомогою якого можна вивчати елементний склад речовини за умов, коли глибина досліджуваного шару



**Рис. 4.19.** Залежність глибини проникнення від довжини хвилі  $\lambda$  рентгенівського променя в умовах ПЗВ для Si



**Рис. 4.20.** Схема методу рентгенівського флуоресцентного аналізу на ефекті ПЗВ з використанням асиметричного рефлектора: F – фокус джерела; A – рефлектор; D – детектор; P – тримач взірця, S – діафрагми

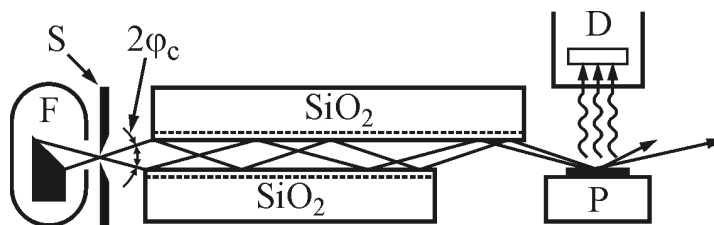


співрозмірна з глибиною проникнення рентгенівського променя. Власне це явище використовують в спектрометрах "Екстра 2", які забезпечують чутливість виявлення елемента на рівні  $5 \cdot 10^{-12}$  г.

Особливістю схеми спектрометра РФА-ПЗВ "Екстра 2" є застосування асиметричного рефлектора ПЗВ (рис. 4.20). Цей рефлектор являє собою відполіровану поверхню, яка встановлена таким чином, що випромінювання від протяжного джерела рентгенівських променів, розміщеного в фокальній площині F, фокусується на досліджуваному взірці. Завдяки такому розміщенню рефлектора первинний пучок рентгенівських променів падає на взірець у вузькому діапазоні ( $\Delta\varphi$ ) кутів, які не перевищують  $\varphi_c$ . Це означає, що практично вся потужність джерела використовується для збудження флуоресценції приповерхневих шарів взірця, що забезпечує високу чутливість спектрометра.

Існує ряд модифікацій методу РФА-ПЗВ. Так, зокрема, асиметричний рефлектор може бути виготовлений у вигляді ввігнутого сферичного дзеркала, що поліпшує фокусування рентгенівських променів. У деяких схемах замість рефлектора використовують багат шаровий монохроматор рентгенівських променів, як, наприклад, в рентгенофлуоресцентному аналізаторі-спектрометрі S2 PICOFOX фірми Bruker (ФРН). Для формування пучка рентгенівських променів часто використовують так звані безшпарові коліматори, які утворені двома плоскими полірованими кварцевими (чи з іншого матеріалу) пластинами, щільно притиснутими одна до одної (рис. 4.21). Однак між пластинами все ж існує шпара, величина якої визначається розмірами мікро- та макронеоднорідностей поверхні пластин. Зазвичай, такі неоднорідності не перевищують 10 нм. Безшпаровий коліматор дозволяє спрямовувати на взірець пучок рентгенівських променів, який падає на коліматор під кутами від  $-\varphi_c$  до  $+\varphi_c$ . Весь цей пучок зазнає повного внутрішнього відбивання як всередині коліматора, так і від взірця, бере участь у збудженні флуоресценції, а його сумарна інтенсивність приблизно на два порядки перевищує інтенсивність падаючого випромінювання, яке формують за допомогою багат шарового монохроматора чи рефлектора.

За допомогою методу РФА-ПЗВ можна здійснювати як кількісний, так і якісний багатоелементний аналіз. Перевагою методу, порівняно з класичним методом РФА, є високе відношення сигнал/шум, мала глибина аналізованих приповерхневих шарів ( $< 10$  нм), низькі рівні виявлення, незначна кількість речовини, необхідної для аналізу (від мкг до нг), а також висока відтворюваність результатів (похибка не перевищує  $1 \div 2\%$ ). Методом РФА-ПЗВ



**Рис. 4.21.** Схема формування пучка рентгенівських променів за допомогою безшпарового коліматора. F – рентгенівська трубка, D – детектор, P – підкладка (тримач взірця), S – діафрагма

можна аналізувати різноманітні об'єкти: осади та забруднення на поверхні підкладки (тримача взірця), тонкі плівки та поверхневі шари, а також багат шарові структури. Цей метод також ефективний для контролю забруднень поверхні Si-пластин, які виникають після проведення плазмохімічних процесів травлення субмікронних структур.

Останнім часом метод РФА-ПЗВ ефективно застосовують для дослідження поверхні твердого тіла, зокрема для контролю якості поверхневих шарів напівпровідникових пластин, визначення профілів розподілу іонно-імплантованих домішок та аналізу тонких плівок на підкладках. Наприклад, домішки матеріалів можна вимірювати на рівні  $10^7 \div 10^{10}$  ат/см<sup>2</sup>. Існує три основні способи такого контролю: прямий неруйнівний аналіз пластин, неруйнівне визначення профілів розподілу домішок та комбінований спосіб, який передбачає попереднє концентрування домішок за допомогою розкладу підкладки в газовій фазі.

Методом РФА-ПЗВ можна з високою точністю визначити склад, товщину та щільність тонких плівок на підкладках. У цьому випадку, як і у випадку аналізу приповерхневих шарів напівпровідникових пластин здійснюють вимірювання кутової залежності інтенсивності рентгенівської флуоресценції. Завдяки своїм унікальним можливостям аналітичного контролю цей метод займає одне з перших місць серед перспективних методів спектрального аналізу поверхні твердого тіла.

Метод РФА-ПЗВ також високоефективний для дослідження плівок, за допомогою яких формують амплітудно-фазозсувні фотошаблони проекційної літографії з використанням плівок хромових сплавів чи плівок оксиду заліза, і може використовуватись для оцінювання просвітлюючих плівок у технології формування структур сонячних елементів як на основі моно-Si чи полі-Si, так і гетеропереходів та шаруватих структур.

#### **4.4.5. Рентгенівська дифрактометрія надграток**

Тверdotілі надгратки (НГ) напівпровідникових матеріалів вважають найперспективнішими матеріалами сучасної мікроелектроніки. Під НГ розуміють періодичну структуру, вирощену на підкладці з кристалічного напівпровідникового матеріалу, кожний період якої складається з декількох (зазвичай двох) тонких напівпровідникових шарів. Сумарна товщина шарів, що відповідають одному періоду НГ, значно більша, ніж стала кристалічної ґратки напівпровідникових матеріалів, які є складовими НГ, і становить від одиниць до декількох десятків нанометрів. Кількість періодів НГ, розміщеної на підкладці, може сягати декількох сотень. Періодичність НГ проявляється, зазвичай, тільки в одному напрямі, здебільшого перпендикулярно поверхні підкладки.

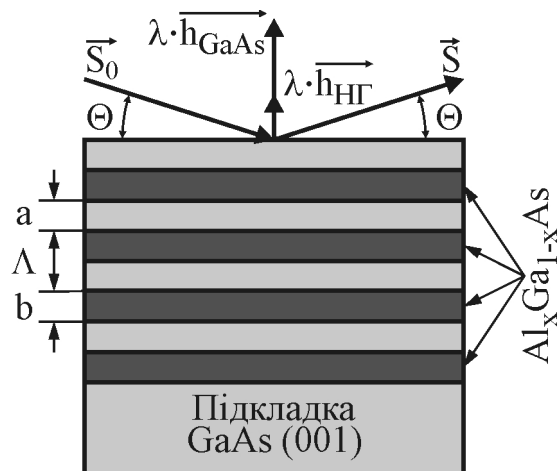
Наявність додатково створеного періодичного потенціалу суттєвим чином змінює енергетичний спектр електронів НГ порівняно з матеріалом її складових шарів, що зумовлює появу нових електричних, оптичних та інших властивостей НГ, які використовують для створення напівпровідникових інжекційних лазерів, світлодіодів, фотосенсорів, пристроїв із від'ємним

диференційним опором тощо.

Основною проблемою технології НГ є завдання вирощування великої кількості напівпровідникових шарів заданого складу, товщини та структурної досконалості, в зв'язку з чим постає питання контролю параметрів вирощуваних НГ. Серед ряду методів, за допомогою яких досліджують НГ, універсальним методом неруйнівного контролю є власне рентгенівська дифрактометрія, яка дає можливість визначати не тільки кількість шарів і середнє значення періоду НГ, але й параметри кожного окремого шару та досконалість меж розділу між ними.

Напівпровідникові шари НГ повинні задовільняти ряд вимог, які визначаються як заданими електричними чи оптичними параметрами структури, так і її механічною стійкістю. Останнє означає, що коефіцієнти термічного розширення та розміри елементарних комірок напівпровідників, з яких складаються шари НГ, повинні збігатися або бути приблизно однаковими. У зв'язку з цим, напівпровідники, що є складовими НГ, зазвичай розміщені поруч в рядах аналогів, наприклад пари  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  та  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ . У свою чергу підкладка НГ часто є одним з її складових напівпровідників (для вказаних пар такою підкладкою є GaAs). Це зумовлено зазначеними вище вимогами механічної стійкості структури НГ та технологічною простотою отримання матеріалу підкладки. На рис. 4.22 показана структура НГ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ , яку широко використовують для створення напівпровідникових лазерів волоконно-оптичних ліній зв'язку.

**Рис. 4.22.** Схематичне зображення надгратки  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  на підкладці GaAs (001), що містить N шарів. Показано вектори падаючого  $\vec{S}_0$  і відбитого  $\vec{S}$  променя та вектори оберненої усередненої ґратки  $\vec{h}_{\text{GaAs}}$  і оберненої НГ  $\vec{h}_{\text{НГ}}$



Така структура НГ-підкладка визначає певні особливості дифракції рентгенівських променів. Слід розглядати два випадки: дифракцію поблизу бреггівського кута  $\Theta_B$  та малокутову дифракцію рентгенівських променів.

**Дифракція рентгенівських променів поблизу бреггівського піку.** Для структури, зображеної на рис. 4.22, відбиваючі атомні площини в напівпровідникових атомних шарах розміщені паралельно поверхні взірця (підкладки), тому вектори обернених ґраток GaAs-підкладки, GaAs- та  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ -шарів перпендикулярні поверхні взірця. Їхні величини, відповідно до (4.9), визначаються сталими  $d$  їхніх кристалічних ґраток. Наприклад, для

GaAs величина вектора оберненої ґратки становить  $|\overrightarrow{h_{\text{GaAs}}}| = n/d$ . Оскільки сталі ґраток GaAs та  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  практично збігаються ( $d_{\text{GaAs}} = 5,653 \text{ \AA}$ ,  $d_{\text{AlAs}} = 5,661 \text{ \AA}$ ), то майже збігаються і вектори їхніх обернених ґраток. У цьому випадку під  $\overrightarrow{h_{\text{GaAs}}}$  розуміють вектор оберненої ґратки, усереднений по всьому об'єму НГ. Це означає, що в області бреггівського кута  $\Theta_B$ , який відповідає монокристалічному GaAs (001), для НГ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$  також буде спостерігатися максимум бреггівського відбивання. Оскільки НГ можна розглядати як різновид одновимірної ґратки, то аналогічно можна ввести вектор оберненої НГ  $\overrightarrow{h_{\text{НГ}}}$ , величина якого визначається періодом НГ:  $|\overrightarrow{h_{\text{НГ}}}| = n/\Lambda = n/(a + b)$ .

Наявність періодичної структури НГ призводить до того, що по обидва боки бреггівського піку появляються так звані сателітарні піки, зумовлені додатковим дифракційним відбиванням від шарів НГ. Положення сателітів визначаються умовою:

$$\vec{S} - \vec{S}_0 = \lambda \cdot \overrightarrow{h_{\text{GaAs}}} \pm m \cdot \lambda \cdot \overrightarrow{h_{\text{НГ}}}, \quad (4.20)$$

де  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ . Поява сателітів є характерною особливістю спектрів дифракційного відбивання від періодично модульованих структур і НГ. Кутове положення (розміщення) сателіту описується виразом:

$$\Theta_m = \Theta_B + m \cdot \lambda / [2\Lambda \cdot \cos(\Theta_B)] - (b/\Lambda) \cdot [K \cdot x \cdot \varepsilon_0 \cdot \text{tg}(\Theta_B)], \quad (4.21)$$

де  $\varepsilon_0$  – деформація кристалічної ґратки,  $K$  – множник, який враховує тетрагональне спотворення кристалічної ґратки та пружні напружки, що виникають у шарах твердого розчину, наприклад,  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ .

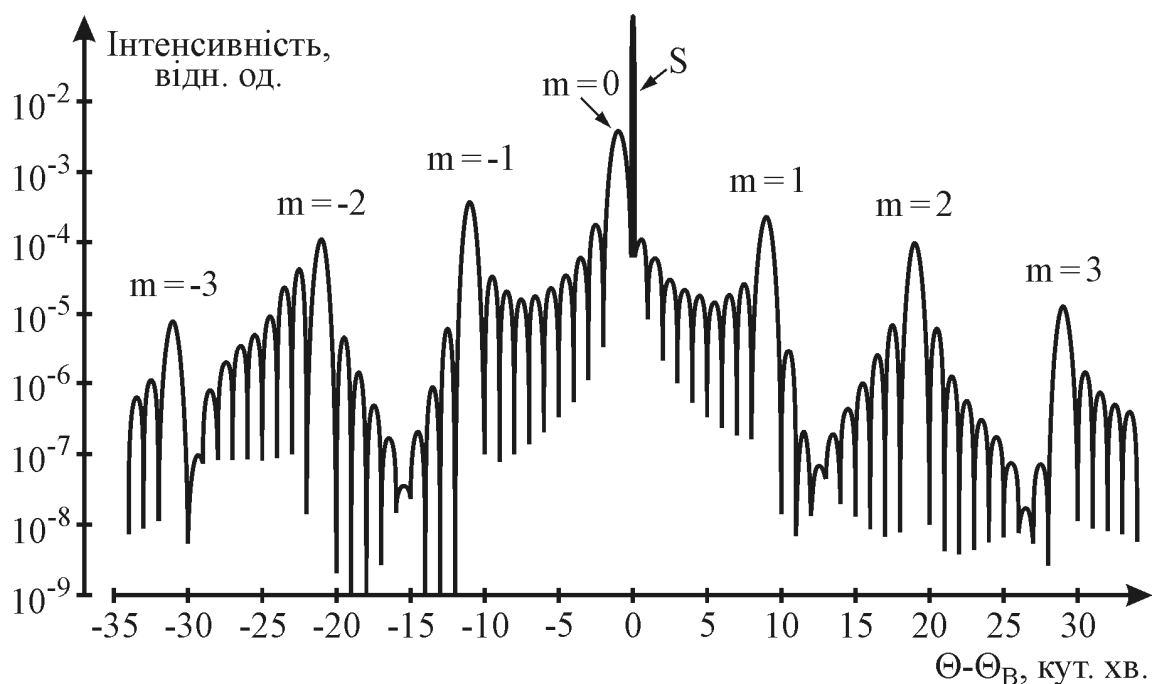
Всі сателіти мають однакову півширину  $\Delta\Theta = \lambda / [2N \cdot \Lambda \cdot \cos(\Theta_B)]$ , де  $N$  – кількість періодів НГ. З (4.21) випливає, що кутова відстань між сусідніми сателітами з номерами  $m$  та  $m + 1$  становить

$$\Theta_{m+1} - \Theta_m = \lambda / [2\Lambda \cos(\Theta_B)] \quad (4.22)$$

та не залежить від номера  $m$ . Крім того, всі сателіти розміщені симетрично відносно основного піку з номером  $m = 0$ . Використовуючи формули (4.21) та (4.22) можна розрахувати період НГ та кількість шарів  $N$ .

На рис. 4.23 показано теоретичний спектр дифракції рентгенівського випромінювання  $\text{CuK}\alpha$  на НГ  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ , що містить 10 періодів товщиною 28 нм (8 нм GaAs + 20 нм  $\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$ ). Цифрами 0,  $\pm 1$ ,  $\pm 2$ ,  $\pm 3$ , ... позначені сателіти, а символом S – бреггівський пік, що відповідає підкладці GaAs. Можна зауважити, що між сателітарними піками на дифрактограмах є додаткові піки або осциляції, які називаються кессінговими. Вони свідчать про інтерференцію на межах розділу періодів НГ. Кількість осциляцій між двома сусідніми сателітами завжди становить  $N - 2$ , що також можна використати для підрахунку кількості періодів НГ. В реальних експериментах чітке розділення кессінгових осциляцій є значною проблемою, пов'язаною з недостатньою роздільною здатністю рентгенівського обладнання.

**Малокутова дифракція рентгенівських променів** на НГ аналогічна бреггівській дифракції на звичайній ґратці, якщо розглядати НГ як деяку



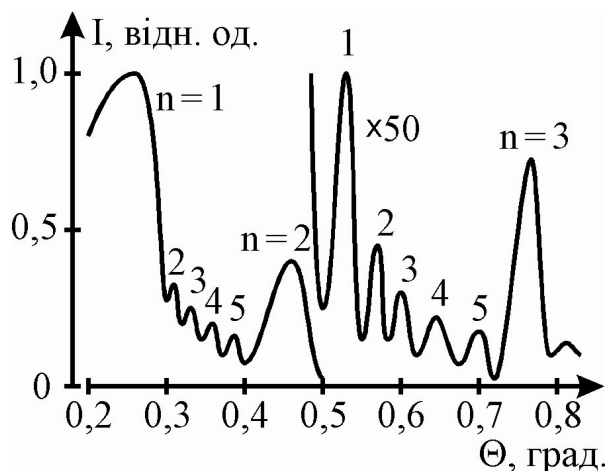
**Рис. 4.23.** Теоретично розрахований спектр дифракційного відбивання НГ  $Al_xGa_{1-x}As/GaAs$ , яка містить 10 періодів. Нуль відповідає куту  $\Theta_B = 15,813^\circ$

одномірну ґратку зі сталою  $\Lambda$  (рівною періоду НГ). Оскільки період НГ значно більший, ніж усередненої сталої звичайної ґратки, то умова Бреггів (4.6) буде задовільнятися для кутів  $\Theta$ , які значно менші від бреггівського кута  $\Theta_B$  звичайної (усередненої) ґратки. З урахуванням середнього показника заломлення речовини  $1 - \delta$ , що суттєво для кутів падіння рентгенівських променів близьких до кута ПЗВ, рівняння (4.6) для НГ матиме вигляд:

$$\sin^2 \Theta = \left( \frac{n \cdot \lambda}{2\Lambda} \right)^2 + 2\bar{\delta}. \quad (4.23)$$

Між піками, які відповідають (4.23), також спостерігаються кесінгові осциляції, як, наприклад, на рис. 4.24, що демонструє спектр малокутової дифракції рентгенівських променів на НГ  $AlAs/GaAs$ , яка містить 6 періодів. Тут осциляції пронумеровані цифрами, а дифракційні піки позначені порядковим номером  $n$ .

Отже, спостерігаючи малокутову дифракцію рентгенівських променів можемо визначити як величину періоду НГ, так і кількість її періодів. Дослідження малокутової дифракції проводять, зазвичай, за стандартною схемою  $(\Theta - 2\Theta)$  в діапазоні кутів



**Рис. 4.24.** Спектр малокутової дифракції рентгенівських променів на НГ  $AlAs/GaAs$ , що містить 6 періодів

$2\Theta = 1 \div 12^\circ$  із монохроматором на первинному промені (пучку). Оскільки існують певні труднощі, пов'язані з формуванням вузького нерозбіжного первинного рентгенівського променя, а інтенсивність дифракційних піків та їхня півширина залежить від кількості  $N$  періодів НГ (чи більше періодів шарів, тим вужчі та чіткіші піки), то піки малокутової дифракції часто важко розрізнити на тлі розсіяного рентгенівського випромінювання первинного променя. Чим менший кут  $\Theta$  і відповідно більший період  $\Lambda$ , тим чіткіша дифракційна картина та вища імовірність реєстрування піків вищих порядків, однак складніше враховувати розсіяне рентгенівське випромінювання первинного променя.

Таким чином, методи рентгенівської дифрактометрії є надзвичайно потужним неруйнівним засобом дослідження не тільки моно- чи полікристалів, але й структур на їх основі, зокрема тонких плівок чи надграток, що дає можливість контролювати параметри та ступінь досконалості матеріалів, які використовують для створення сучасних напівпровідникових приладів, у тому числі ВІС. Зокрема такі методи вкрай необхідні для електрофізичного дослідження тестових структур резонансно-тунельних діодів і транзисторів, а також швидкодіючих структур польових транзисторів із селективним легуванням.

Методи рентгенівської топографії можна з успіхом використовувати для контролю приповерхневих шарів, сформованих шляхом багатозарядної імплантації, які є основою створення арсенідгалієвих варізонних транзисторних структур.

## Розділ 5. ТРАНСМІСІЙНА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ

Трансмiсiйна (просвiчуюча) електронна мiкроскопiя (англ.: *Transmissions Electron Microscopy* – TEM) бере свiй початок з першого електронного мiкроскопа, збудованого 1931 року нiмецькими iнженерами E. Ruska i M. Knoll. Власне тодi, понад вiсiмдесят рокiв назад, було вiдкрито, що неоднорiднi коаксiальнi (у виглядi тiл обертання) магнiтнi поля можна використовувати для фокусування електронних пучкiв, тобто вони являють собою магнiтнi (електроннi) лiнзи. Постiйнi науковi пошуки в цьому напрямi привели до створення високоякiсних електронних лiнз iз полюсними наконечниками, якi використовують у сучасних електронних мiкроскопах. Такi лiнзи мають дуже малi фокуснi вiдстанi та вiдповiдно дають надзвичайно великi збiльшення зображення об'єкта.

Як вiдомо, максимальна роздiльна здатнiсть оптичного мiкроскопа прямо пропорцiйна довжинi використовуваної хвилi свiтла (правило Аббе) i не перевищує 0,2 мкм. Електрони, в свою чергу, можна розглядати як хвилi де Бройля, довжина яких приблизно на п'ять порядкiв менша вiд довжини оптичних хвиль. Це означає, що збiльшення електронного мiкроскопа, порiвняно з оптичним (яке не перевищує  $3 \cdot 10^3$ ), теоретично може бути в стiльки ж разiв бiльшим, тобто приблизно  $10^8$ . Однак, у зв'язку зi значною сферичною аберациєю електромагнiтних лiнз, максимальне збiльшення сучасних електронних мiкроскопiв дещо нижче i сягає  $2 \cdot 10^6$ , що вiдповiдає межi роздiльної здатностi на рiвнi 0,1 нм.

Завдяки такiй високiй роздiльнiй здатностi TEM можна використовувати для дослiдження, вимiрювання та вiзуального контролю структур ВiС, якi виготовляють за технологiчними процесами  $10 \div 100$  нм, чого не можна здiйснити за допомогою звичайних оптичних мiкроскопiв. Тому TEM належить до високоефективних методiв аналізу субмiкронних структур ВiС. Крім того, це один iз сучасних методiв дослiдження електрофiзичних параметрiв твердих тiл, на основi якого формуються суб- чи наномiкроннi структури, зокрема кремнiю, арсенiд галiю тощо.

### 5.1. Технологiя приготування вiрцiв для TEM

Об'єктом дослiдження в TEM є тонкий вiрець, який прозорий для електронiв i зберiгає всi характеристики дослiджуваного матерiалу. Прозорiсть об'єкту для електронiв залежить насамперед вiд атомного номера матерiалу вiрця та прискорюючої напруги, тобто вiд енергiї падаючих на вiрець електронiв. Максимальна товщина вiрця (у виглядi фольги) за умови прискорюючої напруги 100 кВ, становить для урану – 0,1 мкм; залiза – 0,5 мкм; алюмiнiю – 1 мкм. Граничну прозорiсть об'єкта слiд враховувати в тих випадках, коли за необхідної орієнтацiї фольги не вдається отримати достатньо контрастного фотографiчного знiмка упродовж тривалого часу освiтлення. Максимальний час освiтлення, в свою чергу, визначається параметрами стабiльностi напруги та струму лiнз, а також стабiльностi вiрця.

Достатнiй ступiнь контрастностi пов'язаний з деталiзацiєю самої

структури. Фольга тоді вважається зразком масивного матеріалу, коли вона містить усі дефекти кристалічної структури в тій же кількості та розподілені таким же чином, як і в основному матеріалі, а в процесі приготування взірців не виникає нових дефектів. Прозорі для електронів взірці можна приготувати безпосередньо шляхом осадження з розчину або випаровуванням. Крім того, можна кристалізувати легкоплавкі метали у вигляді тонких плівок, наприклад, у середині дротяного кільця, яке витягують з розплаву металу.

На основі аналізу тонких плівок матеріалу можна зробити певні висновки щодо їхньої структури, однак не завжди можна екстраполювати отримані результати на структуру масивного матеріалу. З іншого боку, власне масивні матеріали в різноманітних формах, таких як зливки, заготовка, взірець для випробувань або готова продукція (кремнієві чіпи), є здебільшого об'єктом дослідження ТЕМ.

Для дослідження структури матеріалів, металів та сплавів за допомогою оптичних кристалографічних мікроскопів (див. розділ 3) виготовляють шліфи та мікрошліфи. Для дослідження в ТЕМ такі взірці не підходять, оскільки вони надто товсті та непрозорі для електронів. Тому для ТЕМ приготують спеціальні об'єкти – репліки (відбитки) з поверхні добре відполірованих та протравлених мікрошліфів (непрямий метод дослідження матеріалів) або ж металеві фольги, отримані шляхом стоншення досліджуваних масивних взірців (прямий метод досліджень). Розглянемо основні з відомих сучасних методів приготування таких об'єктів (взірців) для досліджень у ТЕМ.

**1. Метод реплік.** Просвічування реплік (відбитків з поверхні) є одним із способів дослідження матеріалів за допомогою ТЕМ. Під реплікою розуміють прозору для електронів плівку, структура якої відтворює структуру поверхні досліджуваного об'єкта. Цей метод застосовують для:

- вивчення рельєфу масивних об'єктів, непрозорих для електронів;
- взірців, які не проводять електричний струм (дослідження таких матеріалів ускладнюється внаслідок накопичення на поверхні взірця електронів, які формують зображення в ТЕМ);
- дослідження структури виділень, які фіксують за допомогою репліки.

Репліка повинна повністю відтворювати рельєф поверхні мікрошліфа та не проявляти власну структуру. Як матеріал реплік здебільшого застосовують різноманітні лаки (в тому числі провідні) та вуглецеві (карбонові) плівки. Розрізняють репліки сталої та неоднорідної товщини. За способом виготовлення всі репліки поділяються на три принципово різні групи: одноступеневі (безпосередні відбитки досліджуваної поверхні), двоступеневі (насамперед отримують негативний відбиток, з якого знімають репліку - позитив) та екстракційні (матеріалом репліки захоплюють частки досліджуваної речовини на поверхні взірця).

Одноступеневі репліки виготовляють шляхом вакуумного розпилення речовини (вуглецю, кварцу, титану тощо) на поверхню досліджуваного взірця. Після напилення взірець стравлюють, а отриману репліку часто покривають (під ковзним кутом) шаром важкого металу з метою підвищення контрастності зображення ТЕМ. Отримані в такий спосіб репліки дають



можливість відтворювати найдрібніші деталі рельєфу поверхні досліджуваного взірця.

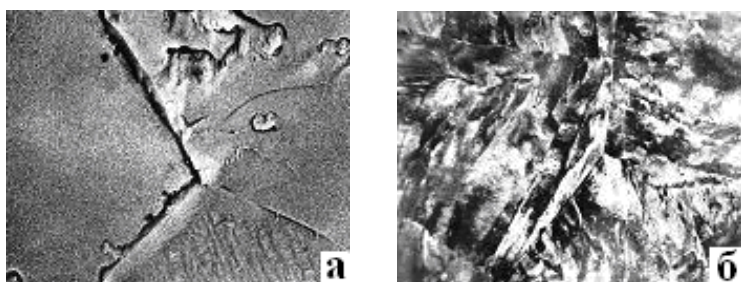
Для алюмінію і його сплавів, міді та деяких інших матеріалів можна використовувати оксидну плівку, яка утворюється на приготівленій поверхні взірця шляхом анодування у відповідному розчині чи окисненням у певній атмосфері. Крім того, застосовують також репліки, виготовлені нанесенням тонкого шару лаку (наприклад, 4%-го розчину колодію в амілацетаті) або фотографічного желатину. Після висихання такої репліки її акуратно відділяють від досліджуваної поверхні, а контрастність зображення в ТЕМ підвищують, як і для вакуумно напилених реплік (див. вище). Недоліком лакових та желатинових реплік є їхня низька електропровідність.

Одноступеневі репліки є "негативними" відбитками поверхні. Якщо на лакову чи желатинову "негативну" репліку напилити шар вуглецю або металу, а потім розчинити рештки "негативу" у відповідному розчині (ацетоні, амілацетаті тощо), то отримуємо двоступеневу репліку – "позитив", яка вже буде провідною і придатною для дослідження в ТЕМ.

Екстракційні репліки часто використовують в аналітичних ТЕМ, оскільки вони дають можливість екстрагувати частинки з оточуючої матриці і в такий спосіб позбутися її фону. Такі репліки часто виготовляють в декілька етапів. Насамперед взірець шліфують таким чином, щоби досліджувані частинки розташовувались поблизу його поверхні. Далі використовують селективний травник, який розчиняє матрицю взірця, але не розчиняє частинки. Наступним етапом на поверхню взірця напилують вуглецеву плівку, яка захоплює (обволікає) частинки. Після зтравлювання залишків матриці в тому ж травнику отриману репліку досліджують у ТЕМ.

За допомогою названих методів приготування реплік досягають вертикальної роздільної здатності (висота сходинки) від 1 до 2 нм, а горизонтальна роздільна здатність становить  $10 \div 20$  нм. Роздільна здатність реплік обмежується, головним чином, власною структурою відбитків. Незважаючи на це, результати, отримані за допомогою реплік у ТЕМ, є кращі, ніж ті, які досягають за допомогою скануючої електронної мікроскопії.

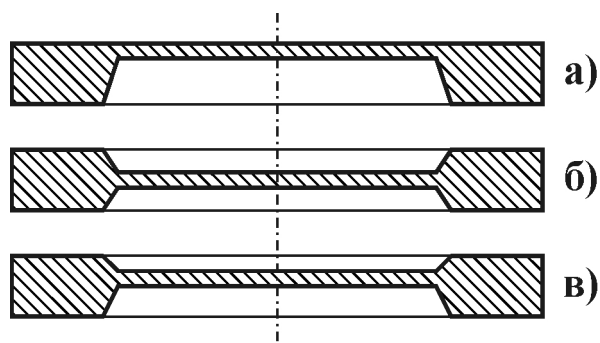
Порівняно з прямим просвічуванням тонких взірців, прозорих для електронів, репліки не несуть жодної інформації щодо внутрішньої будови матеріалу. Крім того, в процесі виготовлення реплік у більшості випадків руйнується поверхня матеріалу. Однак інколи репліки можуть дати набагато більше інформації, ніж фольгові взірці. На рис. 5.1 показані зображення в ТЕМ межі стикування трьох зерен сплаву, отримані як за допомогою репліки



**Рис. 5.1.** Зображення меж між трьома зернами сплаву, отриманих у ТЕМ за допомогою двоступеневої репліки (а) та фольги (б)

(а), так і за допомогою фольги (б), виготовлених з однієї і тієї ж ділянки поверхні взірця. Можна зауважити, що незважаючи на детальну інформацію щодо структури фольгового взірця, цінна інформація стосовно межі розділу зерен губиться на тлі зображення структури самих зерен.

**2. Приготування прозорі для електронів фольги з масивного матеріалу.** Найбільше інформації щодо структури металу дає прямий метод електронно-мікроскопічного дослідження, коли об'єктом дослідження є тонка металева фольга, виготовлена з об'ємного матеріалу взірця. Така фольга повинна бути прозора для електронів та зберігати всі структурні особливості взірця масивного матеріалу. Це означає, що фольга, отримана шляхом розплющування матеріалу, не є зразком масивного матеріалу. Обидві поверхні тонких ділянок фольги повинні бути паралельні одна одній, плоскими та чистими, а її розміри повинні відповідати тримачу взірця в гоніометрі. Для дослідження в ТЕМ взірці розміщують на спеціальних сітках для закріплення об'єкта або виготовляють у вигляді фольги із самовстановленням.



**Рис. 5.2.** Варіанти форм фольги зі самовстановленням: а) одностороннє стоншення; б) двостороннє стоншення; в) двостороннє стоншення за допомогою різних електролітів

В електронних мікроскопах об'єктотримачі, зазвичай, є універсальними і передбачають діаметр взірця 3,05 мм. Це означає, що для виготовлення взірців із самовстановленням перед виконанням операції стоншення необхідно підготувати шайбу (диск) діаметром 3,05 мм і товщиною  $0,2 \div 0,3$  мм з досліджуваного матеріалу, які потім стоншують шліфуванням до  $0,1 \div 0,15$  мм. Завершальне стоншення пластинки здійснюють хімічним чи електролітичним поліруванням у відповідному реактиві. На рис. 5.2 показані варіанти форм фольги із самовстановленням

для ТЕМ. Такі форми, зазвичай, виготовляють за технологією стоншення кремнієвих пластин, яку використовують для виготовлення мембран емнісних чи тензорезистивних сенсорів тиску.

**3. Прицільне приготування взірців.** Таким приготуванням взірців називають не просте стоншення об'єктів дослідження до прозорого для електронів стану, а формування просвічуючих ділянок у заздалегідь заданих зонах об'єкта. Для цього зручно використовувати методи літографії з плазмохімічним чи іонноплазмовим травленням.

## 5.2. Будова електронного мікроскопа

Принципова схема ТЕМ подібна до схеми світлового мікроскопа, в якому роль променів світла відіграє пучок електронів, що проходить крізь об'єкт (просвічує його), а роль лінз – спеціальні електромагнітні котушки, які фокусують цей пучок та створюють збільшене зображення структури об'єкта.

Інколи замість електромагнітних використовують електростатичні лінзи. Електронний мікроскоп складається з таких основних частин: системи формування електронного пучка, освітлювальної системи, камери об'єкта, системи формування зображення та реєструючого пристрою.

У системі формування електронного пучка електрони, які звільняються з вістря підігрівного чи автоемісійного катода, прискорюються прикладеною високою напругою. За допомогою циліндра Венельта ці електрони збирають у пучок, який фокусується освітлювальною системою на поверхню (площу) об'єктива. Такий сфокусований пучок (промінь) називається кросовером (або зондом). Густина струму кросовера на об'єкті визначає контрастність отриманого зображення об'єкта і залежить насамперед від щільності пучка електронів на катоді. Порівняно з типовими вольфрамовими підігрівними катодами, які використовують у простих ТЕМ, найкращі параметри пучка електронів дають катоди з гексабориду лантану ( $\text{LaB}_6$ ) і автоемісійні катоди. До їхніх недоліків слід віднести необхідність високого ( $< 10^{-7}$  Па) вакууму для автоемісійних катодів та значний час прогріву для катодів з  $\text{LaB}_6$ .

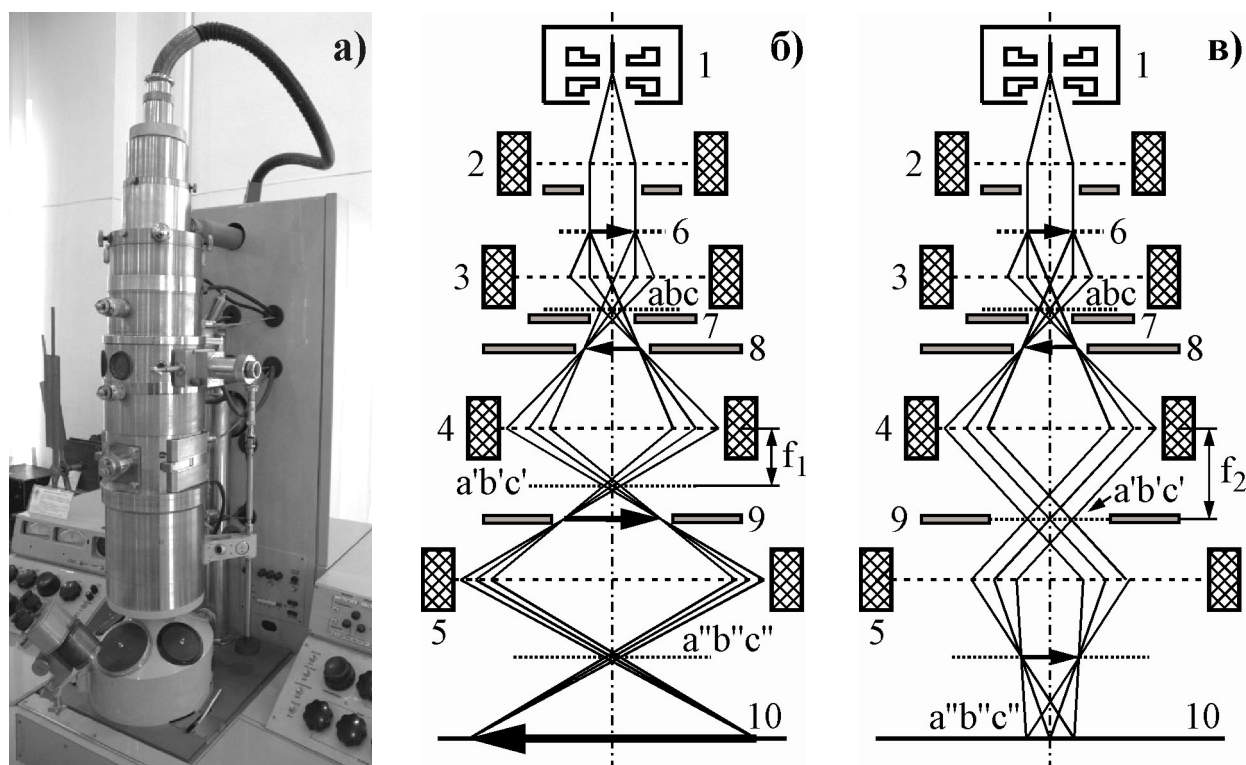
Зменшене зображення кросовера створюється освітлювальною системою дволінзового конденсора, яка забезпечує діаметр пучка на площині об'єкта в межах 2 мкм. Конденсорні діафрагми обмежують апертурний кут, тим самим зменшуючи вплив електромагнітних лінз. Астигматизм другої конденсорної лінзи додатково корегують за допомогою стигматора. Максимальний нахил електронного пучка відносно осі ТЕМ не повинен перевищувати  $\pm(3 \div 6)^\circ$ .

Камера об'єкта звичайного електронного мікроскопа є доволі малою, оскільки вірець розміщений безпосередньо поблизу полюсного наконечника об'єктивної лінзи. При цьому слід забезпечити можливість доволі значного повороту вірця відносно падаючого електронного пучка для того, щоби мати достатню кількість варіантів дифракційних контрастів. Саме тому до гоніометрів, які є невід'ємною частиною будь-якого мікроскопа, ставлять максимальні вимоги щодо діапазону кутів повороту та точності їх вимірювання. Зазвичай використовують нахил площини вірця на  $30^\circ$  відносно довільно вибраної осі або нахил на  $\pm 60^\circ$  відносно незмінної осі одночасно з обертанням вірця на  $360^\circ$ . Гоніометри дозволяють тестувати вірець за ходом променя таким чином, щоби точка перетину осі повороту вірця й оптичної осі мікроскопа лежала в площині об'єкта.

Через форвакуумну камеру вірець вводять у колону мікроскопа, в якій підтримують високий вакуум. Двоступеневий шлюзовий механізм забезпечує такий рівень вакууму в колоні навіть під час зміни вірця, що дозволяє неперервно подавати високу напругу на анод та підвищує експресність вимірювань. Під дією електронного пучка компоненти залишкового газу в колоні розкладаються на продукти розпаду, які накопичуються у вигляді так званих забруднюючих шарів на верхній та нижній поверхнях фольги, що зменшує роздільну здатність і контраст зображення. Значно усунути негативний вплив такого явища можна за умови суттєвого підвищення вакууму в зоні вірця, якого досягають за допомогою високовакуумної гетероіонної сорбційної помпи.

Формування збільшеного зображення об'єкта в класичній схемі ТЕМ здійснюється за допомогою трьох лінз: об'єктивної, проміжної та проєкційної. Такі мікроскопи прийнято називати трилінзовими, хоча вони, зазвичай, містять ще додаткові лінзи конденсора для формування освітлювального електронного пучка. Класичний ТЕМ передбачає два режими роботи: збільшення мікрозображення об'єкта або спостереження дифракційної картини, яка виникає в результаті розсіювання пучка електронів на об'єкті (взірці). Розглянемо детальніше хід електронних пучків (променів) у типовому трилінзовому мікроскопі (рис. 5.3).

Електронна гармата 1 та електромагнітна конденсорна лінза 2 разом з конденсорною діафрагмою формують на взірці 6 слабо розбіжний пучок електронів. Взірець розміщений в передній фокальній площині об'єктивної лінзи 3. Електрони, розсіяні взірцем, фокусуються в задній фокальній площині об'єктива, де розташовується апертурна діафрагма 7, причім в одну точку збираються електрони, розсіяні різними точками взірця під одним і тим же кутом. Це означає, що в цій площині формується первинне дифракційне зображення об'єкта  $abc$  (електронограма). Інтерференція цих дифрагованих електронних пучків в площині селекторної діафрагми 8 дає первинне збільшене зображення об'єкта (зазвичай приблизно в 100 разів).



**Рис. 5.3.** Зовнішній вигляд (а) та хід променів у трилінзовому електронному мікроскопі в режимі формування мікроскопічного зображення (б) та в режимі отримання дифракційної картини (в). Основні вузли: електронна гармата (1), лінзи: конденсорна (2), об'єктивна (3), проміжна (4) та проєкційна (5), площина взірця (6), діафрагми: апертурна (7), селекторна (8) та польова (9), екран (10)

Зображення з площини селекторної діафрагми проміжною лінзою 4 переноситься в площину польової діафрагми 9 з невеликим (~10-разовим) збільшенням, а головна проєкційна лінза 5 переносить це зображення зі своєї передньої фокальної площини на екран 10 (тобто в свою задню фокальну площину), збільшуючи приблизно в 100 разів. Таким чином, загальне збільшення мікроскопа з трьома формуючими зображення лінзами становить приблизно  $10^5$  разів. Завдяки застосуванню в проєкційній системі двох лінз (4 і 5) можна легко змінювати збільшення в доволі широких межах із відповідною зміною відображуваного поля об'єкта та з незмінним розміром отриманого кінцевого зображення. Плавна зміна збільшення досягається зміною струму в проміжній лінзі та ступенево – в проєкційній.

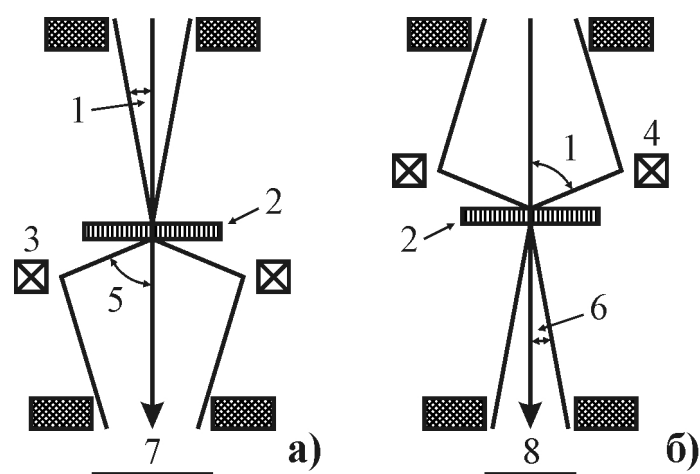
Проміжна лінза також дозволяє отримувати на екрані збільшене зображення дифракційної картини. Для цього слід зменшити струм проміжної лінзи настільки, щоби її фокусна відстань збільшилась з  $f_1$  до  $f_2$ . Тоді її передній фокус розташовуватиметься в площині первинного дифракційного зображення  $abc$ , яке проміжною та проєкційною лінзами буде перенесене зі збільшенням на площину екрану. Таким чином, змінюючи струм проміжної лінзи, можемо переводити мікроскоп з режиму спостереження мікроскопічного зображення в режим спостереження дифракційної картини (мікродифракції) та навпаки.

Використовуючи селекторну діафрагму чи переміщуючи взірець, отримують дифракційні картини від різних ділянок, розмір яких визначається фактичними розмірами селекторної діафрагми та оптичною силою об'єктивної лінзи. Цей розмір, зазвичай, становить приблизно 1 мкм.

Для того, щоби можна було змінювати збільшення в широких межах, в удосконалених схемах сучасних мікроскопів за об'єктивною лінзою розміщують не 2, а 4 лінзи: дифракційну, проміжну та дві проєкційні. В такому випадку дифракційна лінза, яка розміщена за об'єктивною, формує одне з двох проєкційних зображень. Для отримання електрограм об'єктивна апертурна діафрагма, що розташована в площині заднього фокусу об'єктивної лінзи, виводиться із зони ходу променів у той час, як селекторна діафрагма, навпаки, вводиться в площину зображення об'єктивної лінзи. Для спостереження мікрозображення структури об'єкта об'єктивну апертурну діафрагму розміщують у зоні ходу променів тоді, як селекторна діафрагма в площині зображення об'єктивної лінзи виводиться із зони ходу променя. Відомо, що електрони в магнітному полі лінзи рухаються вздовж спіральної траєкторії. Оскільки електрограма і зображення структури при цьому передаються на екран із різних площин у зоні ходу променя, то вони взаємно повернуті одна відносно іншої. Для автоматичного реєстрування та опрацювання мікрозображень і електрограм замість флуоресцентного екрану в ТЕМ встановлюють фотореєструючі пристрої, сигнал з яких відображається безпосередньо на екрані монітору.

Трансмісійний (просвічуючий) електронний мікроскоп може працювати також у режимі скануючого (растрового) трансмісійного електронного мікроскопа (СТЕМ, англ.: Scanning Transmissions Electron Microscopy –

STEM), якщо зменшити розміри електронного зонда на взірці з одночасним скануванням ним поверхні взірця. Для цього замість подвійної конденсорної системи застосовують трилінзовий конденсор, в якому після другої лінзи розташовуються магнітні відхиляючі котушки або ж електростатичні пластини. Вперше такий електронний мікроскоп було побудовано 1938 р. Манфредом фон Арденне, який фактично додав скануючу систему до TEM. В цьому мікроскопі отримане зображення реєструвалось на фотоплівку, яка переміщувалась синхронно з електронним пучком. Для отримання повноцінного зображення його необхідно було накопичувати впродовж значної кількості циклів сканування, що займало доволі тривалий час. Сучасні STEM для реєстрування сигналу використовують фотопомножувачі або так званий детектор Еверхарта-Торнлі, принцип дії якого розглядається в наступному розділі (п. 6.3).



**Рис. 5.4.** Хід променів в TEM (а) та STEM (б). 1) апертура освітлюючого електронного пучка; 2) взірець; 3) об'єктивна лінза; 4) третя конденсорна лінза; 5) апертура об'єктива; 6) апертура детектора; 7) екран. 8) детектор

Електрони, які проходять через взірець, відхиляються частиною поля об'єктивної лінзи в детектор STEM. При цьому проміжна та проекційна лінзи не використовуються. Величина коефіцієнта збільшення в режимі STEM залежить насамперед від розміру кросовера на поверхні взірця та параметрів сканування (растру). Сучасні електронні мікроскопи можуть працювати як в режимі TEM, так і в режимі STEM.

### 5.3. Основні типи контрасту в електронному мікроскопі

Контрастом називається різниця в яскравості різних ділянок (елементів) зображення, яка визначається відношенням  $K = (I_o - I_\phi)/I_\phi$ , де  $I_o$  – яскравість об'єкта,  $I_\phi$  – яскравість тла (фону). Контраст необхідний для отримання такого розподілу яскравості елементів зображення, який дозволяє їх однозначну ідентифікацію та вимірювання їхніх геометричних розмірів. Власне

Спорідненість систем TEM і STEM, зазвичай, демонструють за допомогою схем ходу променів (рис. 5.4). Можна зауважити, що співвідношення апертур падаючого на взірець пучка електронів та пучка, що пройшов через взірець, для TEM і STEM є взаємно інверсними (дзеркальними). У випадку STEM, завдяки використанню короткофокусної третьої конденсорної лінзи, падаючий на взірець пучок електронів має значну апертуру, що відповідає його сильному фокусуванню (зменшене зображення кросовера на поверхні взірця сягає 2 нм).

від величини забезпечуваного контрасту залежить такий параметр, як роздільна здатність приладу, в тому числі електронного мікроскопа.

Електронно-мікроскопічне зображення є результатом взаємодії електронів освітлювальної системи з хвилею зарядової густини об'єкта (поглинання електронів незначне або відсутнє). Електрони пучка взаємодіють з електронними оболонками атомів взірця та частково розсіюються ними. В результаті цього з нижньої поверхні взірця електрони виходять як в напрямі падаючого пучка, так і частково в інших напрямках. За допомогою апертурної діафрагми (діафрагма об'єктивної лінзи) виділяють або основний, або розсіяний пучок, завдяки чому досягають необхідної контрастності зображення.

Світлопольні зображення отримують шляхом виділення тільки основного пучка (розсіяні електрони поглинаються апертурною діафрагмою). Будь-який елемент світлопольного зображення виглядає темнішим на загальному світлому тлі. Недоліком такого зображення є невисока контрастність суміжних елементів зображення, оскільки основний пучок, що формує тло, здебільшого має вищу інтенсивність, ніж розсіяний.

Темнопольні зображення, навпаки, передбачають поглинання основного пучка. В цьому випадку зображення формується тільки завдяки розсіяним електронам, що значно підвищує контрастність зображення суміжних елементів. Однак розсіяні електрони важче сфокусувати, в результаті чого дещо зменшується роздільна здатність. Крім того, розсіяний пучок часто має досить низьку інтенсивність, тому для отримання яскравого контрастного темнопольного зображення необхідно підвищувати інтенсивність падаючого пучка електронів, що може пошкодити взірець. Загалом зображення, отримані у світлому й темному полях, часто не є просто взаємними негативами – на них помітні різні деталі. Зазвичай обидва способи зображення використовують паралельно.

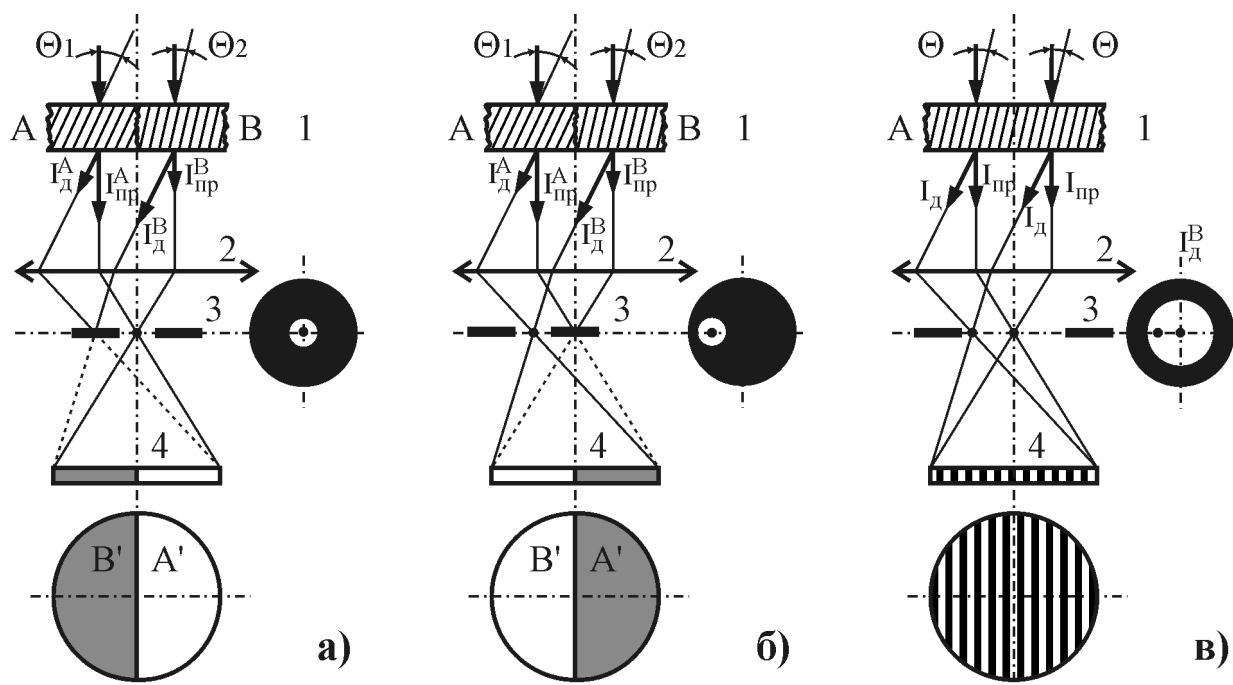
В електронному мікроскопі контраст може бути двох видів: абсорбційний та дифракційний. Для аморфних матеріалів основним видом контрасту є абсорбційний контраст, який зумовлений різною товщиною чи більшою густиною суміжних ділянок взірця. Для товстіших чи щільніших ділянок розсіювання електронів здійснюється на більший кут, внаслідок чого інтенсивність електронного пучка, що проходить через взірець, у межах апертури об'єктивної лінзи (зазвичай  $0,05 \div 0,5^\circ$ ) буде меншою, ніж для тонших ділянок чи ділянок з низькою густиною. Тому у випадку світлопольного зображення товстіші та щільніші ділянки виглядатимуть темнішими на загальному світлому тлі.

У випадку кристалічних об'єктів (взірців) основним є дифракційний контраст, який зумовлений дифракційним розсіюванням пучка електронів, що падає на тривимірну періодичну кристалічну ґратку. Якщо такий пучок розглядати як деяку когерентну хвилю, то результатом дифракції цієї хвилі є система пучків, що виходять з різних точок взірця зі сталою різницею фаз. Виникає за взірцем хвильове поле являє собою систему дифракційних максимумів у фокальній площині об'єктивної лінзи. Розміщена в цій площині апертурна діафрагма використовується для формування контрасту. Залежно

від співвідношення між величиною кута дифракції та значенням апертурного кута (розмірами апертурної діафрагми) розрізняють два види дифракційного контрасту – амплітудний та фазовий.

У випадку амплітудного контрасту інтенсивність дифрагованого пучка електронів визначається розміщенням кристалічних площин ( $hkl$ ) відносно напрямку падаючого пучка. Якщо кут  $\Theta$  між цими площинами та напрямом падіння збігається з бреггівським, то інтенсивність дифрагованого пучка  $I_d$  має максимальне значення. Чим більше площини ( $hkl$ ) відхиляються від бреггівського кута, тим менша величина  $I_d$ . Якщо не враховувати поглинання електронів речовиною взірця, то інтенсивність електронного пучка, що проходить через взірець у напрямі падаючого пучка інтенсивністю  $I_0$ , матиме значення  $I_{пр} = I_0 - I_d$ .

Для більшості металів та сплавів мінімальний кут дифракції становить  $0,7 \div 2,0^\circ$ , що дещо більше максимального апертурного кута. Це означає, що через апертурну діафрагму може пройти тільки один з променів: прямий чи дифрагований, як продемонстровано на рис. 5.5, а, б. На цьому рисунку досліджувана ділянка взірця складається з двох зерен А та В, кожне з яких має власну орієнтацію відбиваючих площин ( $hkl$ ). Завдяки різниці в інтенсивності дифрагованого та прямого пучків для різних зерен взірця в площині зображення об'єктивної лінзи формується дифракційний контраст ( $A'B'$ ). Для отримання світлопольного зображення використовують прямий промінь, для темнопольного – дифрагований. Ті ділянки (зерна) взірця, які мають орієнтацію, ближчу до відбиваючого бреггівського для деякого сімейства



**Рис. 5.5.** Схема формування світлопольного (а), темнопольного (б) дифракційних контрастів та фазового (в) контрасту: 1) взірець; 2) об'єктивна лінза; 3) апертурна діафрагма, 4) первинне мікроскопічне зображення; А, В – зерна різної орієнтації



площин ( $hkl$ ) (в даному випадку зерно В) будуть на світлопольному зображенні виглядати темнішими та, навпаки, світлішими на темнопольному.

Для отримання зображення взірця в світлому полі використовують тільки прямий пучок, що проходить через апертурну діафрагму, розміщену на оптичній осі мікроскопа. Якщо змістити апертурну діафрагму таким чином, щоби через неї проходив тільки пучок, дифрагований на бреггівський кут, то отримаємо темнопольне зображення. В цьому разі зображення формується електронами, які проходять далеко від осі об'єктивної лінзи. Оскільки на периферії об'єктивної лінзи внаслідок неоднорідності магнітного поля сильніше проявляються явища аберації, то зменшується чіткість зображення кожної окремої точки взірця та погіршується роздільна здатність темнопольного зображення. Для отримання темнопольного зображення з такою ж роздільною здатністю, як і світлопольного, необхідно спрямовувати падаючий на взірець пучок електронів під кутом  $2\Theta$ , для чого слід нахилити взірець на цей же кут. Тоді дифрагований пучок буде спрямований уздовж центральної осі мікроскопа.

Фазовий, або інтерференційний контраст утворюється в тому випадку, коли через апертурну діафрагму проходять два пучки – прямий та дифрагований. Рис. 5.5, в демонструє утворення системи паралельних інтерференційних смуг, що відповідають кристалографічним площинам ( $hkl$ ), на яких відбулась дифракція падаючого електронного пучка. Насправді ми маємо не одновимірну кристалічну ґратку, а тривимірну, тому паралельні інтерференційні смуги, накладаючись одна на одну під певними кристалографічними кутами, дають сукупність точок – інтерференційних максимумів, які фактично відповідають зображенню оберненої кристалічної ґратки взірця. Для отримання фазового контрасту слід забезпечити апертурний кут більше ніж  $2\Theta$ , а також роздільну здатність вищу, ніж відстань між кристалографічними площинами ( $hkl$ ). Такими можливостями володіють тільки електронні мікроскопи високої роздільної здатності. Фазові контрасти використовують для дослідження недосконалостей кристалічної структури: зерен, меж між ними, дислокацій, неоднорідностей тощо.

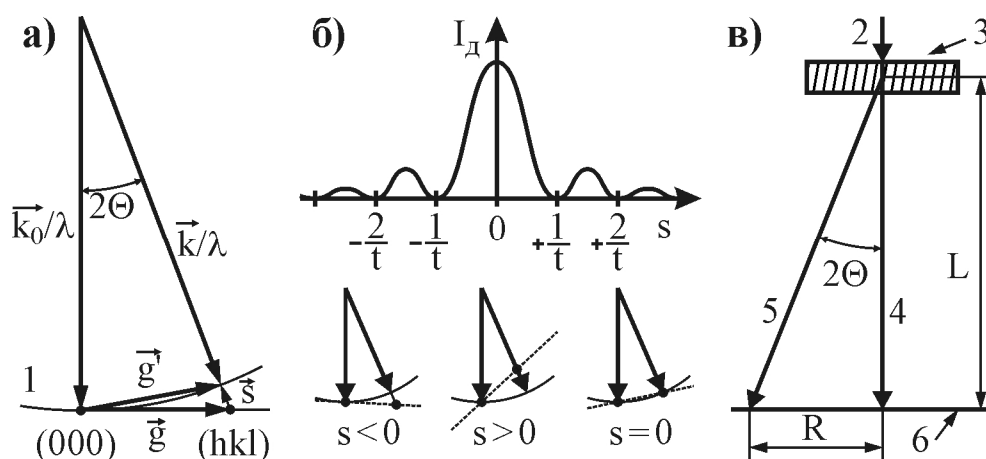
Реальні структури, які формуються в твердому тілі в результаті проведення різноманітних оброблень, досліджують здебільшого за допомогою дифракційного контрасту. Розглянемо детальніше утворення дифракційного контрасту в електронному мікроскопі.

Дифракційний контраст залежить від використаної системи рефлексів, а його формування пояснюється відомими законами теорії дифракції. Геометричне розміщення дифракційних максимумів у площині електроннограми визначається законом Бреггів:  $2d \cdot \sin\Theta = n \cdot \lambda$ , де  $d$  – відстань між кристалографічними площинами,  $\Theta$  – бреггівський кут,  $\lambda$  – довжина хвилі де-Бройля електронів,  $n$  – порядок відбиття. У термінах оберненої ґратки умова Бреггів виконується тільки тоді, коли різниця хвильових векторів падаючого  $\vec{k}_0$  і дифрагованого  $\vec{k}$  пучків збігається з вектором  $\vec{g}$  оберненої ґратки, тобто коли сфера Евальда перетинає один із вузлів ґратки в оберненому просторі. В

цьому випадку закон Бреггів має вигляд  $\vec{k}_0 - \vec{k} = \vec{g}$ .

На відміну від дифракції рентгенівських променів, у випадку дифракції електронів відпадає необхідність у дотриманні точних бреггівських умов, оскільки мала довжина хвилі електронів (0,037 нм для енергії 100 кеВ) зумовлює значну величину хвильових векторів падаючого та дифрагованого пучків та дуже вузький (менше 2°) кутовий діапазон дифракції. Завдяки цьому електронограма фактично являє собою плоский переріз оберненої ґратки кристала. Крім того, зображення вузлів оберненої ґратки набувають протяжних розмірів певної форми, тобто інтенсивність дифрагованого пучка розподіляється в межах рефлексу.

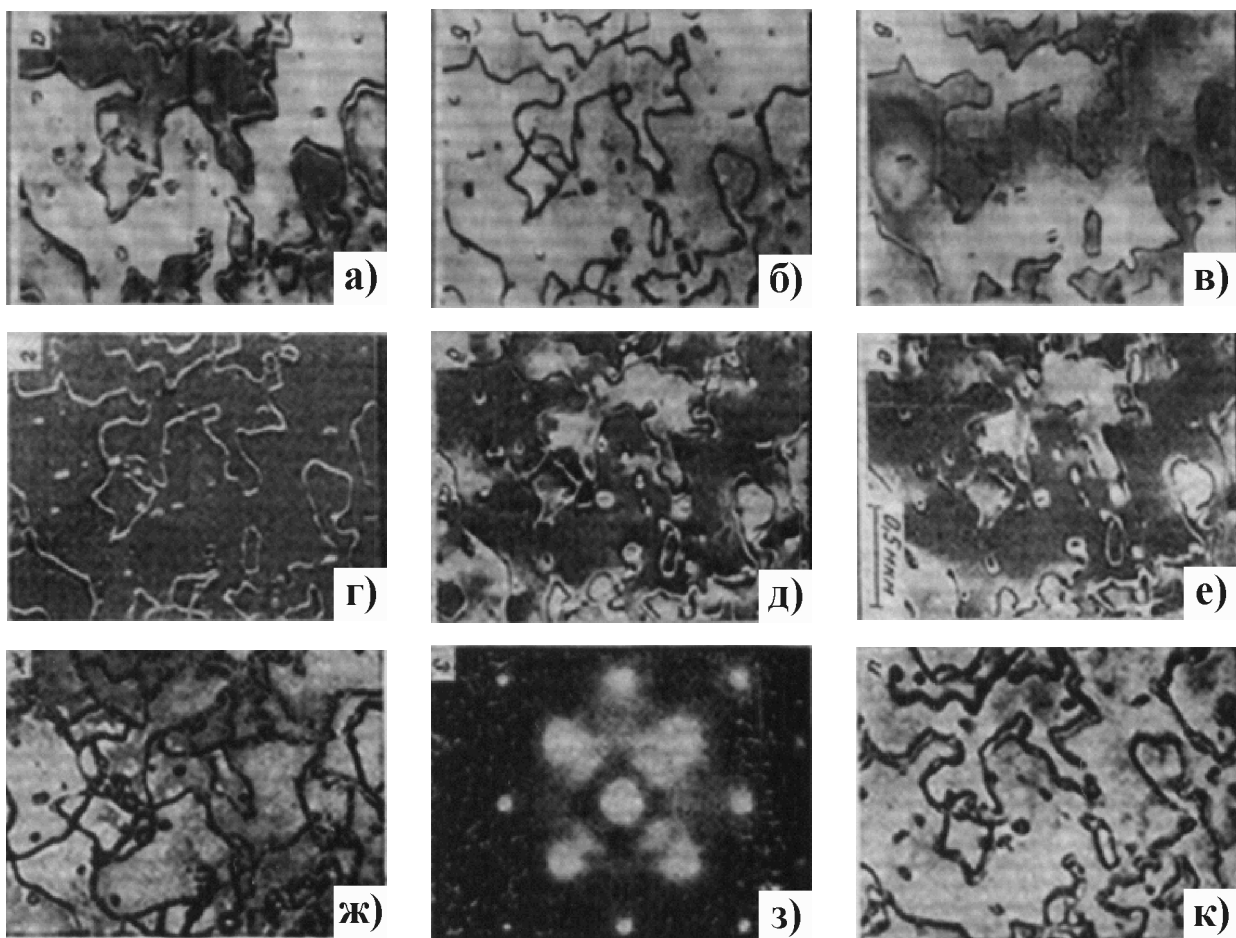
Основною умовою досягнення контрасту є зміна ступеня дифракції електронів у межах спостережуваної ділянки взірця, яка призводить до відповідної зміни інтенсивності  $I_d$  дифрагованого пучка, а оскільки інтенсивність пучка  $I_{пр}$ , який пройшов крізь взірець і за напрямом збігається з первинним  $I_0$ , визначається співвідношенням  $I_{пр} = I_0 - I_d$ , то і до зміни його інтенсивності. Для достатньо тонких взірців (таких, які використовуються в ТЕМ) або у випадку значних відхилень площин  $(hkl)$  від бреггівського положення, величина  $I_d$  набагато менша  $I_{пр}$ . Причиною цього в останньому випадку є те, що центр вузла  $(hkl)$  оберненої ґратки не належить сфері Евальда, а дещо зміщений від неї на вектор  $\vec{s}$  (рис. 5.6, а). Це означає, що вектор дифракції  $\vec{g}' = (\vec{k} - \vec{k}_0)/\lambda = \vec{g} + \vec{s}$  не збігається з вектором оберненої ґратки  $\vec{g}$ . Теоретичний розгляд з використанням побудови Френеля дає таку залежність інтенсивності дифрагованого пучка від величини модуля вектора  $\vec{s}$ :  $I_d = [\sin^2(\pi \cdot t \cdot s)] / (\pi \cdot s)^2$ , де  $t$  – товщина взірця. З цього виразу випливає, що величина  $I_d$  має максимальне значення для  $s = 0$ , а для значень  $s = \pm 1/t, \pm 2/t, \dots$  вона рівна нулю.



**Рис. 5.6.** Побудова Евальда для випадку тонкого кристалічного взірця (а), розподіл інтенсивності  $I_d$  дифрагованого пучка залежно від знака дифракційного відхилення (б) та ілюстрація до отримання основної формули дифракції електронів (в). 1) сфера Евальда; 2) первинний пучок; 3) взірець; 4) пучок, що пройшов; 5) дифрагований пучок; 6) екран (фотопластина)

Таким чином, кожний із вузлів оберненої ґратки прозорої для електронів фольги вироджується в ряд піків інтенсивності вздовж напрямку дифрагованого пучка, відстань між якими пропорційна  $1/t$  (рис. 5.6, б), де  $t$  – товщина фольги. З рис. 5.6, а, б видно, що завдяки цьому ймовірність перетину рефлексів зі сферою Евальда збільшується, оскільки необхідною умовою виникнення дифракційного максимуму є перетин вузла оберненої ґратки зі сферою Евальда. Власне цим пояснюється велика кількість рефлексів на електронограмі тонкої фольги.

Крім того, якщо нахилити взірець в електронному мікроскопі (змінювати величину  $s$ ), то буде змінюватись яскравість як світлопольного, так і темнопольного зображення. У випадку використання взірців змінної товщини  $t$ , які зазвичай отримують у процесі стоншування за допомогою травлення, на зображеннях таких ділянок будуть проявлятися так звані екстинкційні лінії, або контури. Таке явище дещо подібне до утворення



**Рис. 5.7.** Зображення дислокаційної структури в Si КДБ-10(111): а) динамічний варіант двох пучків ( $s \geq 0$ ); б) світлопольний варіант ( $s > 0$ ); в) темнопольний варіант ( $s > 0$ ); г) темнопольне зображення в слабкому пучку ( $s \approx 0$ ); д) темнопольне зображення з основною апертурною діафрагмою і нахилом пучка; е) темнопольне зображення з апертурною діафрагмою зовні осі; ж) багатопроменеве світлопольне зображення; з) мікроелектронограма, що відповідає рисунку (ж); к) зображення, отримане в STEM

інтерференційних смуг Ньютона на тонких плівках у прохідному світлі.

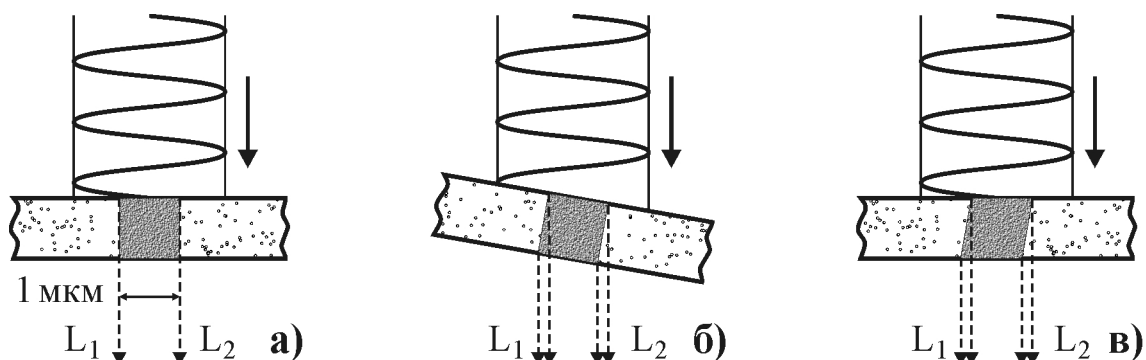
На рис. 5.6, в показано спрощену схему утворення рефлексів на екрані (фотоплівці), які відображають особливості оберненої ґратки взірця. Для малих кутів дифракції  $\Theta$  можна записати  $\sin(2\Theta) = 2\sin\Theta \cdot \cos\Theta \approx 2 \cdot \sin\Theta$ . Оскільки, відповідно до схеми  $\sin(2\Theta) = R/L \approx 2 \cdot \sin\Theta$ , то підставивши цей вираз у закон Бреггів, отримаємо  $R \cdot d = \lambda \cdot L$ . Величину  $\lambda \cdot L$  називають сталою камери мікроскопа, вона залежить від значення  $L$ , яке сукупно визначається параметрами об'єктивної, проміжної та проєкційної лінз. Сталу камери використовують для визначення параметрів кристалічної ґратки взірця. Для цього достатньо виміряти величину  $R$  на отриманому дифракційному зображенні взірця, яка у випадку кільцевих електронogram рівна радіусу кільця, а для точкових – відстані від нульового пучка до рефлексу.

Електронograma як первинне зображення об'єкта і дифракційний контраст – як вторинне разом формують повне зображення. Суттєвою перевагою електронного мікроскопа є можливість швидкого переходу від режиму дифракції до режиму зображення шляхом простого перемикання приладу. Для того, щоби спостерігати динаміку процесу, в TEM вводять додаткові пристрої для нагрівання, охолодження, деформації та намагнічування.

Кількісний аналіз контрасту від дефектів кристалічної структури вимагає детального порівняння світлопольного та темнопольного зображень за певного нахилу взірця. На рис. 5.7 показано вплив різних умов зображення однієї і тієї ж дислокаційної структури в кремнії КДБ-10(111)-4, який використовують для формування структур біполярних схем.

#### 5.4. Використання TEM для електрофізичного діагностування субмікронних структур ВІС

TEM є ефективним методом дослідження структур суб- і наномікронної технологій, оскільки забезпечує високу просторову роздільну здатність на рівні 0,1 нм. Як уже було зазначено (п. 5.1), пучок електронів, проходячи крізь об'єкт-взірець, приготовлений у вигляді тонкої мембрани (фольги),



**Рис. 5.8.** Формування зображення структури ВІС з кутовим розорієнтуванням взірця методом просвічуючої електронної мікроскопії: а) вертикальне розміщення перерізу двофазного елемента; б) нахилений взірець; в) зображення у випадку відхилення перерізу взірця від вертикалі

формує зображення, яке передає структурні та морфологічні особливості елементів, що містяться у цій мембрані. Максимальна товщина такої мембрани залежить від енергії первинних електронів пучка, яка в сучасних мікроскопах становить  $60 \div 350$  кеВ. Вищі енергії пучка дають змогу просвічувати товстіші взірці, наприклад, максимальна товщина кремнієвої мембрани, придатної для дослідження в ТЕМ, становить приблизно 1,5 мкм, якщо енергія електронів пучка – 200 кеВ, та  $0,5 \div 0,7$  мкм у випадку енергії 80 кеВ.

Під час дослідження структур ВІС за допомогою ТЕМ часто виникають ситуації, коли морфологія досліджуваного об'єкта характеризується наявністю фазових меж по обидва боки просвічуваної мембрани. Це накладає додаткові обмеження на максимально допустиму товщину такої мембрани, що в свою чергу визначає необхідну технологію прецизійного травлення. На рис. 5.8 показано взірець, вирізаний з кристала мікросхеми перпендикулярно його поверхні (яка збігається з площиною рисунка). Зображення ділянки взірця, що являє собою тонку, добре зорієнтовану оксидну плівку та містить фазу полікристалічного кремнію товщиною  $0,5 \div 1$  мкм, складається з двох ліній, кожна з яких відповідає межі розділу на одній із поверхонь (рис. 5.8, а). Якщо такий взірець дещо нахилений відносно первинного електронного пучка (рис. 5.8, б), то зображення меж фаз подвоюється. Оскільки таке роздвоєння зменшує роздільну здатність методу ("розмиваються" межі) та зростає зі збільшенням товщини взірця, то власне воно визначає максимально можливу товщину досліджуваної мембрани. Так, у випадку розорієнтування площини мембрани на  $0,5^\circ$  відстань між лініями зображення нахиленої фазної межі становить 1 нм для взірця товщиною 100 нм та 5 нм для взірця товщиною 500 нм. Рис. 5.8, в ілюструє ситуацію, яка виникає у випадку розорієнтування досліджуваної мембрани відносно поверхні кристала або утворення текстури на межі фаз. Така текстура часто виникає на межі розділу полікремнію та оксиду (після термічного оксидування полі-Si) та на краях елементів топології.

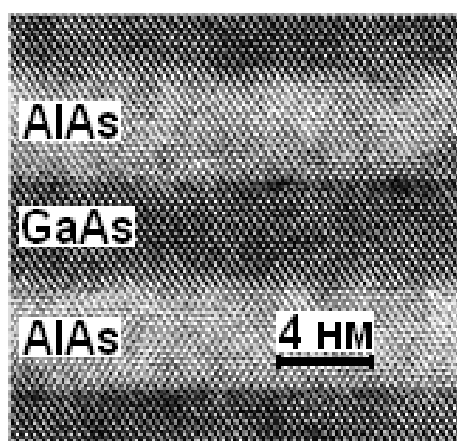
Контраст зображення взірців субмікронних структур ВІС отримують, як було зазначено в попередньому підрозділі, двома способами. Дифракційний контраст використовують для дослідження кристалічних матеріалів (кремній, алюміній, полікремній, силіцид, поліцид тощо), а абсорбційний – для вивчення аморфних об'єктів на кшталт легованих оксидів, наприклад, БФСС – борофосфоросилікатного скла.

У випадку дослідження кристалічних матеріалів локальні зміни інтенсивності, дифрагованого на кристалічній ґратці первинного електронного пучка, дають можливість отримати контраст світлопольного чи темнопольного зображення, як продемонстровано на рис. 5.7 для взірця монокремнію КДБ-10(111)- $4^\circ$ . Крім того, на інтенсивність пучка, що пройшов через взірець, впливає не тільки зміна інтенсивності дифрагованого пучка ( $I_{\text{пр}} = I_0 - I_{\text{д}}$ ), але й товщина взірця, завдяки чому  $I_{\text{пр}}$  є періодичною функцією його товщини. Величина такого періоду (екстинкційна товщина) для кремнію перпендикулярно площині (111) становить 60,2 нм, а перпендикулярно площині (110) – 75,7 нм. Тому зі збільшенням товщини взірця відбувається

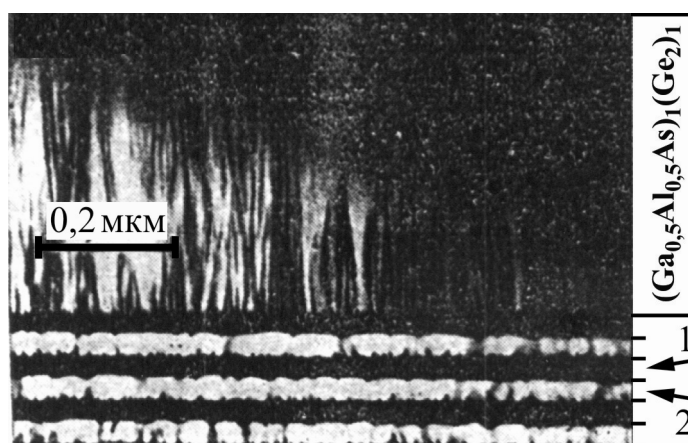
періодичне освітлення та затемнення ТЕМ-зображення. Особливо цей ефект проявляється для клиноподібних кристалів, електронно-мікроскопічне зображення яких характеризується чергуванням темних і світлих смуг, так званих екстинкційних контурів однакової товщини. Чергування аналогічних смуг виникає також на зображеннях зігнутої фольги; – в таких випадках смуги називаються зігнутими екстинкційними контурами. Різкі зміни товщини, фазового складу чи кристалографічної орієнтації зумовлюють виникнення чітких перепадів контрасту, тому такі структури ефективно виявляють за допомогою ТЕМ.

Так, наприклад, можна легко розрізнити межі між шарами напівпровідникової надгратки  $(\text{AlAs})_{15}\text{-(GaAs)}_{15}$ , кожен з яких в свою чергу містить приблизно 15 атомарних шарів (рис. 5.9). Слід звернути увагу на чітке мозаїчне екстинкційне зображення кристалічної структури надгратки, зумовлене дифракцією електронного пучка ТЕМ на виходах площин (110). Оскільки відстань між зображенням таких площин становить 0,325 нм, то можна здійснювати точні вимірювання параметрів шарів надгратки без додаткового калібрування, наприклад, товщина шарів AlAs та GaAs, визначена з ТЕМ-зображення, становить приблизно 4 нм ( $\approx 15 \cdot 0,325 \cdot \sqrt{3}/2$ ). Наведений приклад також демонструє можливість методу осадження з газової фази шляхом розкладу металоорганічних сполук (Metalorganic Chemical Vapor Deposition – MOCVD) для вирощування епішарів надграток та отримання надзвичайно різких гетерофазних меж розділу товщиною в один атомарний шар.

На відміну від попереднього випадку гетероперехід  $(\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As})_1\text{-(Ge}_2)_1$  містить дифузійну міжфазну межу. Рис. 5.10 демонструє ТЕМ-зображення двох надграток, отримане за допомогою мікроскопа H-9000 NAR, де можна помітити дифузійне перемішування, що відбувається під час сумісного росту



**Рис. 5.9.** ТЕМ - зображення площини (111) надгратки AlAs-GaAs, сформованої газозфазною епітаксією з металоорганічних сполук

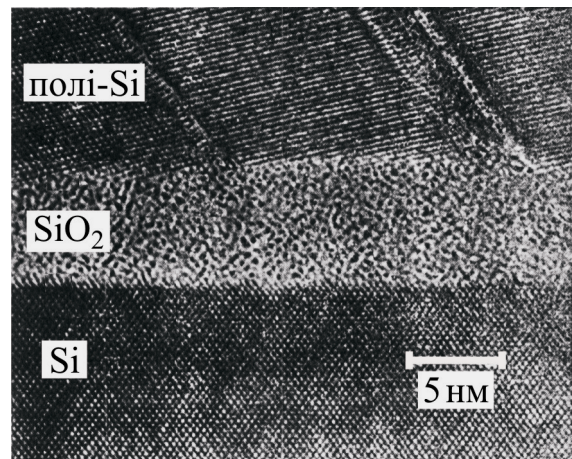


**Рис. 5.10.** Темнопольне ТЕМ-зображення надграток  $(\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As})_1\text{-(Ge}_2)_1$  та  $(\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As})_{100}\text{-(Ge}_2)_{100}$ , вирощених методом молекулярно-променевої епітаксії. [1 – шар  $(\text{Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As})_{100}$ , 2 – шар  $(\text{Ge}_2)_{100}$ ]

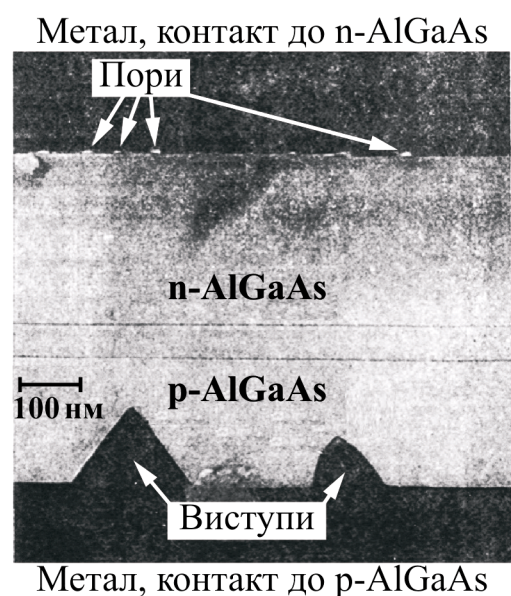
матеріалу IV-групи та сполуки  $A^{III}B^V$  з однаковою структурою кристалічної ґратки. Очевидно, що таке дифузійне перемішування найбільш помітне для надґратки  $(Al_{0.5}Ga_{0.5}As)_1-(Ge_2)_1$ , кожен шар якої фактично моноатомний і практично непомітне, якщо шари надґратки достатньо товсті (100 атомних шарів для  $(Al_{0.5}Ga_{0.5}As)_{100}-(Ge_2)_{100}$ ). Таким чином, надґратки, вирощені методом молекулярно-променевої епітаксії (Molecular Beam Epitaxy – MBE), мають такі ж чіткі межі розділу, як і надґратки, вирощені методом МOCVD (рис. 5.9), за умови достатньо товстих їхніх шарів. Ниткоподібне кластероутворення, яке спостерігається в надґратці  $(Al_{0.5}Ga_{0.5}As)_1-(Ge_2)_1$ , зумовлено асиметричним процесом епітаксійного росту з результируючою сегрегацією заданого складу під час осадження AlGaAs на підкладку елементів IV-групи.

Рис. 5.11 демонструє TEM-зображення межі між кремнієвою підкладкою та тонким шаром  $SiO_2$ , сформованим швидким фотонним оксидуванням й осадження легованого полікремнію, як електрода затвора. Плівку  $SiO_2$  товщиною 7 нм вирощували швидким фотонним оксидуванням підкладки кремнію КДБ-80(100) та покривали шаром легованого полі-кремнію в реакторі пониженого тиску ("Ізотрон-3") розкладом моносилану. Межа Si- $SiO_2$  є досить чіткою та плоскою, а її товщина не перевищує товщини одного атомного шару (0,27 нм). Це говорить про можливість ефективного використання таких шаруватих структур на Si, для формування резонансно-тунельних діодів та транзисторів.

Як можна побачити з рис. 5.11, контраст зображення аморфних і полікристалічних (монокристалічних) матеріалів визначається локальними змінами розсіювання електронів, пов'язаними зі зміною товщини взірця, його хімічного та фазового складу. Тут ділянки мембрани неперервно змінної товщини зумовлюють, на противагу дифракційному контрасту, неперервну зміну ступеня почорніння зображення. Тому електронно-мікроскопічне зображення оксидів, нітридів та інших аморфних матеріалів легше інтер-



**Рис. 5.11.** TEM-зображення структури Si- $SiO_2$ -полі-Si, отриманої за допомогою оксидування підкладки кремнію КДБ-80(100)



**Рис. 5.12.** TEM-зображення контактів до AlGaAs n- і p-типів

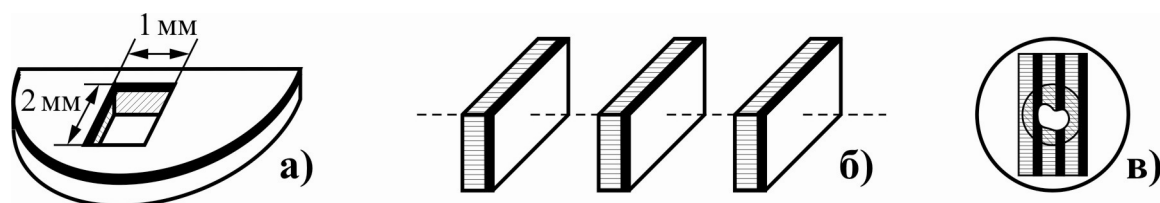
претувати, ніж зображення кристалічних об'єктів.

Трансмісійна електронна мікроскопія також ефективна для дослідження хіллокоутворення в процесі формування контактів (рис. 5.12). Під час термовпалювання омічних контактів на основі Au до AlGaAs чи GaAs відбувається ріст полікристалічних виступів (хіллоків), які головним чином складаються з Au, на глибину більшу 100 нм у глибину напівпровідника, що є причиною закорочень у шаруватих структурах. Така поведінка контактів до напівпровідника обох типів  $n$  і  $p$  пояснюється взаємодією між Au і Ga та Au і Al, а також різними коефіцієнтами термічного розширення. На вказаному рисунку чітко видно дифузійну межу між  $n$ - і  $p$ -шарами AlGaAs, яка становить дещо більше 60 нм.

### 5.5. Технологія формування мембранних взірців для ТЕМ-діагностування структур ВІС

Головним чинником, що обмежує застосування ТЕМ для дослідження субмікронних структур ВІС, є проблеми, пов'язані з виготовленням взірців. Одна з них полягає в складності отримання мембрани (фольги), достатньо тонкої для спостереження в трансмісійному мікроскопі, інша – в необхідності збереження досліджуваного елемента морфології в цій мембрані. Розглянемо ці технологічні проблеми та їхнє вирішення з точки зору автоматизованого тестового контролю електрофізичних параметрів структур ВІС.

Тонку мембрану (фольгу), найбільш інформативну для діагностування структур ВІС, вирізають перпендикулярно поверхні кремнієвої пластини (вертикальний переріз). Дослідження методом ТЕМ таких перерізів дає можливість отримати інформацію щодо взаємодії великої кількості поверхневих шарів, а також щодо геометричних характеристик сходинок, утворених краями елементів схеми та контактами. На рис. 5.13 показані основні технологічні етапи формування вертикального перерізу. Тривалість приготування таких тест-взірців з використанням процесів іонно-плазмового травлення не перевищує 24 ÷ 48 годин, що дозволяє автоматично формувати наскрізні отвори у фользі та позбавляє необхідності у неперервному спостереженні за ходом процесу стоншення. Фольга-мембрана, достатньо тонка для проведення дослідження в ТЕМ, утворюється по периметру

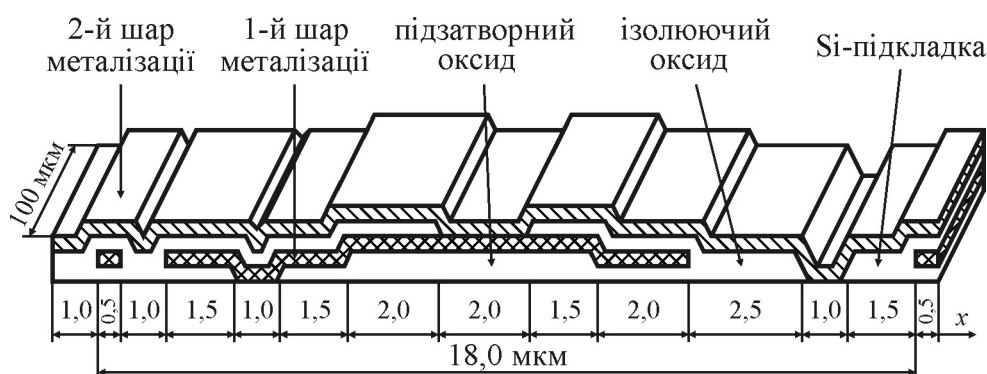


**Рис. 5.13.** Технологія формування вертикального перерізу взірця для аналізу методом ТЕМ: а) вирізання фрагмента 1×2 мм із підкладок; б) склеювання таких фрагментів один з одним; в) формування наскрізного отвору шляхом травлення та іонного розпилення. (Тут товстими чорними смугами показано інформативні шари пластини та отриманої фольги-мембрани)



кільцевого отвору розміром  $20 \div 100$  мкм, яке формують за допомогою процесів літографії та лазерних технологій.

Проблему, пов'язану зі збереженням необхідних елементів морфології в приготуваній фользі, можна вирішити за допомогою спеціальних тестових структур для TEM. До їхнього складу входять всі морфологічні елементи, характерні для конкретної технології ВІС: біполярної, КМОН чи SOI (рис. 5.14), які формують на базовій пластині одночасно зі структурами ВІС. Набір морфологічних елементів розміщують у вигляді смужки товщиною до 2,5 мкм на ділянці пластини довжиною 18 мкм, яка являє собою тестовий період. Цей період повторюють декілька (зазвичай 5) разів у вигляді конверта на підкладці, в якій формуються структури ВІС. У перпендикулярному напрямі протяжність кожного елемента становить 100 мкм.

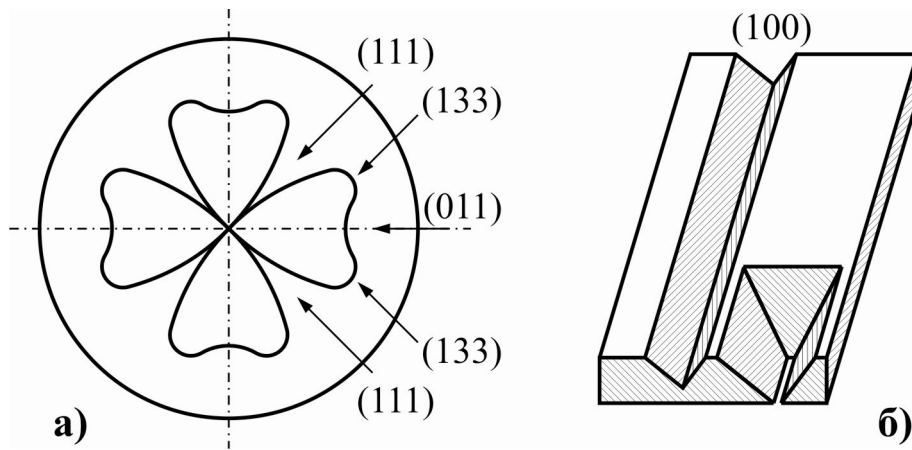


**Рис. 5.14.** Тестова структура для дослідження в TEM

Тепер розглянемо технологію формування кремнієвих мембран (фольги) для дослідження в TEM. Основним технологічним методом для мікрооброблення кремнію є анізотропне рідинне травлення в поєднанні з методом сухого плазмохімічного травлення. Для анізотропного травлення напівпровідникового кристала використовують залежність швидкості травлення від кристалографічного напрямку, а в якості реактивів – водні розчини гідразину, етилендіаміну, лугів.

На рис. 5.15 показана діаграма залежності швидкості травлення кремнію у водному розчині етилендіаміну від кристалографічної орієнтації. Практично нульова швидкість розчинення перпендикулярно площині (111), розміщеної під кутом  $54,7^\circ$  до поверхні, дає можливість формувати заглиблення чи жолобки трапецієподібного або V-подібного профілю в пластинах кремнію з орієнтацією поверхні (100). Потрібним чином можна сформувати глибокі чи вузькі жолобки (смужки) з вертикальними стінками в пластинах з орієнтацією поверхні (110). Такі хімічні реактиви, зазвичай, проявляють селективність травлення (відносно кристалографічного напрямку) і до інших напівпровідників. Для отримання складніших конструкцій тонких мембран необхідні комбіновані операції з обох боків пластини напівпровідника.

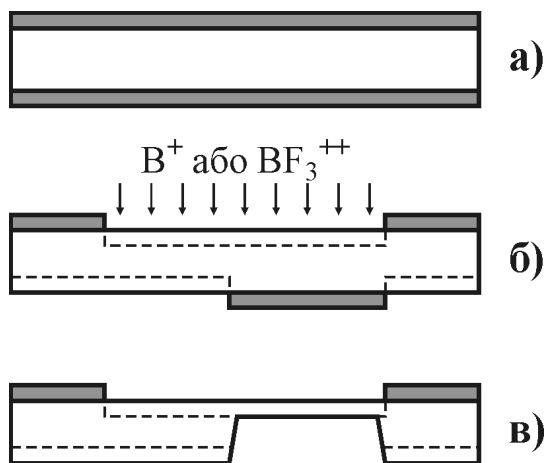
На геометрію створюваних шляхом анізотропного травлення



**Рис. 5.15.** Діаграма залежності швидкості травлення Si від кристалографічної орієнтації (а) та геометрія заглиблень у випадку травлення пластини з орієнтацією (100) (б)

тривимірних структур впливає форма вікна в маскуючій плівці. На рис. 5.15, б показано види заглиблень для різних форм вікна односторонньої маски в Si-пластинах орієнтації (100), яка забезпечує V-подібну канавку, а орієнтація (110) – трапецієподібну.

У випадку маскування з одного боку глибина жолоба чи заглиблення визначається тривалістю рідинного травлення. Можливість керування процесом травлення забезпечує відтворюваність у масовій технології формування Si-структур. З підвищенням концентрації бору, починаючи з  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , швидкість травлення різко спадає, а у випадку концентрацій понад  $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  процес травлення практично припиняється. Цей ефект дозволяє використовувати такі сток-шари для формування дуже тонких мембран (менше 0,1 мкм). На рис. 5.16 показано технологічний маршрут (етапи) виготовлення багаторівневої мембрани з використанням маски з діелектриків  $\text{SiO}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4$ .



**Рис. 5.16.** Технологічні етапи формування кремнієвої мембрани (фольги)

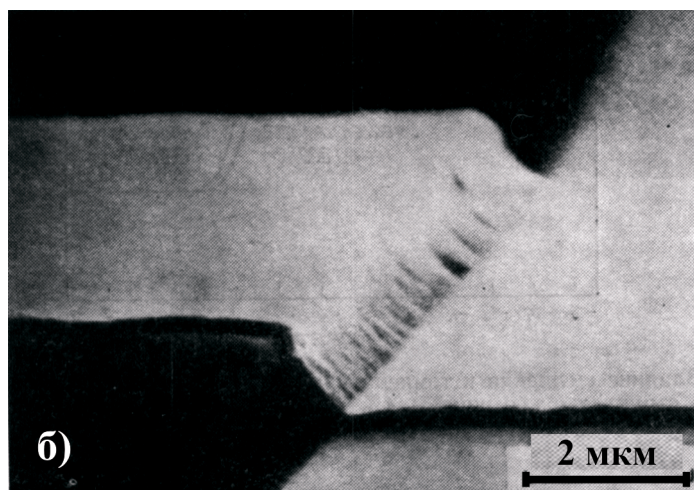
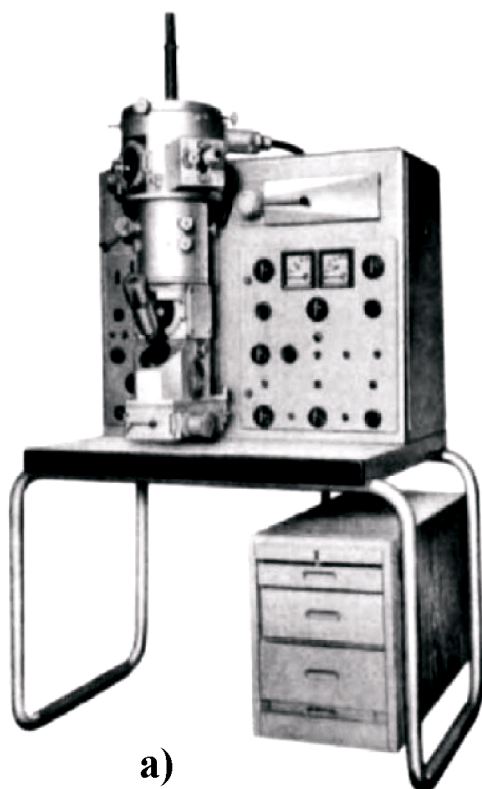
Незважаючи на те, що постійно розробляють нові методи формування таких мембран не тільки для ТЕМ, але й для різних сенсорів, найбільш зручним і універсальним методом травлення Si залишається хімічне травлення. Зазвичай використовують такі травники: етилендіамін + пірокатехін + вода (ЕДП),  $\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$  та  $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ .

Травник ЕДП анізотропний, високо-селективний до маски  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  і Au. Його дія залежить від легуючої домішки – він має майже нульову швидкість травлення кремнію з концентрацією бору  $< 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ . Дія розчину  $\text{KOH}$  у воді

також залежить від орієнтації. Цей травник дає дуже високі відношення швидкостей травлення площин (110) і (111), більші, ніж ЕДП-400:1. Тому він дуже зручний для травлення канавок, жолобів, мембран на площині (110), оскільки високий коефіцієнт селективності дозволяє отримувати глибокі канавки зі значною величиною відношення глибини до ширини та з мінімальним підтравленням маски. Кислотний травник  $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$  має перевагу перед лужним, оскільки забезпечує вищу чистоту (відсутність швидкодіфундуючих лужних металів). Для отримання малих наскрізних отворів або заглиблених ділянок у пластині кремнію використовують метод електрохімічного травлення. Напруга зміщення, яка подається на n-шар, припиняє розчинення кремнієвої підкладки р-типу на межі з n-типом. Перевага цього методу травлення полягає в тому, що він зберігає всі характеристики анізотропного травлення в КОН і ЕДП, не потребуючи захованого р<sup>+</sup> стоп-шару.

Повернемося тепер до вибору просвічуючих електронних мікроскопів для електрофізичного діагностування суб- і наномікронних структур ВІС. Емісійний електронний мікроскоп ЕФ6 (рис. 5.17, а) є особливо зручним, оскільки забезпечує велике збільшення структури поверхні об'єкта за рахунок електронної емісії. Великою його перевагою є використання цієї властивості для якісного й кількісного аналізу, а також діагностичного контролю структур ВІС у процесі їх розроблення та формування.

У процесі виготовлення елементів сучасної мікроелектроніки – суб- і наномікронних структур ВІС використовують хімічне, плазмохімічне травлення, іонно-плазмове напилення, багатозарядну імплантацію, оброблення електронним, іонним променем тощо. Внаслідок таких дій електронноактивні



**Рис. 5.17.** Емісійний електронний мікроскоп ЕФ-6 виробництва Carl Zeiss Jena (а) та зображення металевих доріжок розведення планарного кремнієвого транзистора структури КР140УД6, отримане з його допомогою (б)

поверхні мають певну структуру, яку можна особливо контрастно і пластично показувати за допомогою потоку електронів, що падають під невеликим кутом до поверхні. Якщо під емісійним електронним мікроскопом розглядати поверхню у вибитих електронах, зумовлених косо падаючими первинними електронами, то завдяки розподілу опромінюваних та тінювих ділянок отримуємо зображення, подібне тому, яке отримують під оптичним мікроскопом за умови бічного освітлення. Оскільки вторинні електрони вибиваються тільки з тих ділянок об'єкта, на які попали первинні електрони, то залежно від кута опромінення спостерігають більші чи менші тінюві ділянки навіть за умови незмінного коефіцієнта вторинної емісії. Кількість емітованих електронів залежить при цьому від густини струму та швидкості первинних частинок. Якщо струм випромінювання становить декілька сотень мікроампер (густина  $\approx 10 \text{ mA/cm}^2$ ) при прискорюючій напрузі  $10 \div 200 \text{ В}$ , то електронів, які покидають поверхню, є достатньо для отримання з 1000-кратним збільшенням зображення частини об'єкта або на світлому екрані, або на фотопластині емісійного електронного мікроскопа. Перевага досліджень під емісійним мікроскопом полягає у вищій роздільній здатності одночасно з великою глибиною різкості.

В емісійному електронному мікроскопі EF6 (Carl Zeiss Jena) кут між падаючим електронним потоком і поверхнею можна змінювати від  $0$  до  $10^\circ$ . Тим самим досягається можливість пристосовувати кут опромінення до відповідної структури поверхні суб- та наномікронних ВІС.

На рис. 5.17, б кут опромінювання первинними електронами становить  $10^\circ$ . З урахуванням величини збільшення можна безпосередньо обчислити товщину шару металевих доріжок розведення, яке становить  $0,8 \div 0,9 \text{ мкм}$ , а також товщини емітера, бази та колектора планарного кремнієвого транзистора структури КР140УД6, рівних  $0,2 \text{ мкм}$ . Нерівність доріжок розведення становить  $0,05 \div 0,1 \text{ мкм}$  і чітко виділяється на тлі рівної поверхні елементів. Набагато менші нерівності елементів також контрастно і чітко відображаються за умови плоскішого падіння первинних електронів.

Як видно з рис. 5.17, б, можна легко визначити товщину будь-якого функціонального шару товщиною на рівні  $0,01 \text{ мкм}$  ( $10 \text{ нм}$ ). Наприклад, у такий спосіб легше перевірити профілі країв напилених шарів і дотримання конструкторсько-технологічних обмежень. Велика перевага цього методу дослідження полягає насамперед в тому, що можна чітко контролювати весь комплекс технологічних операцій формування структури та її топології, без використання механічних контактів для подання потенціалів чи живлення на контактуючі площадки інтегральної схеми.

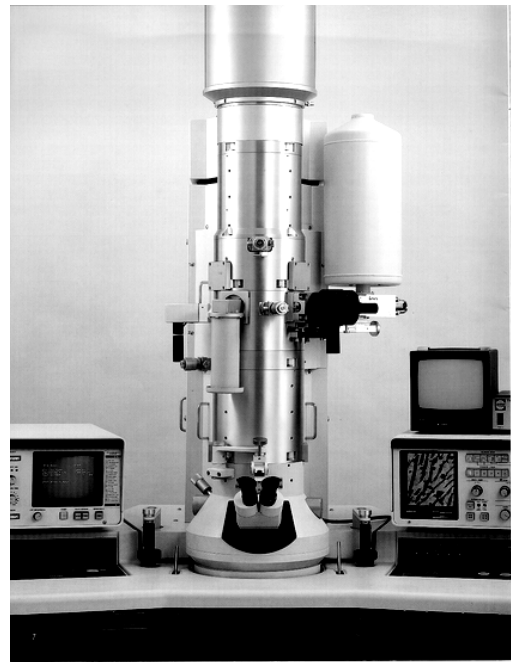
Емісійний електронний мікроскоп EF6 дає можливість отримувати зображення не тільки за допомогою вторинних електронів, але й за допомогою електронів, вибитих іонами, а також теплових електронів. Об'єкти, провідність яких є недостатньою для стікання заряду зумовленого падаючим просвічуючим електронним пучком, можна напиляти шаром вуглецю товщиною  $5 \div 10 \text{ нм}$ . Такий шар вуглецю є прозорим для електронів і не змінює контрастності та чіткості зображення.

Ще одним високотехнологічним ТЕМ є мікроскоп H-9000 NAR фірми Hitachi (рис. 5.18), який володіє високою роздільною здатністю, що забезпечується робочою напругою до 300 кеВ. Він має декілька модифікацій для різних методів опрацювання зображень структур ВІС та аналітичних досліджень. Такий мікроскоп потребує ультрависокий вакуум (до  $10^{-10}$  мм.рт.ст.), який забезпечує турбомолекулярна помпа. Стабільне функціонування всіх вузлів мікроскопа не вимагає криогенного охолодження, тому відпадає необхідність у рідкому водні чи азоті.

ТЕМ моделі H-9000 NAR, як аналітичний інструмент, використовує робочий простір з верхнім і боковим завантаженням та забезпечує гарантовану роздільну здатність 0,1 нм. Стійке функціонування мікроскопа при 300 кеВ забезпечується 10-ступеневою прискорюючою системою.

Такий мікроскоп спроектований спеціально для високоефективної трансмісійної мікроскопії та елементного мікроаналізу з використанням скануючих систем забезпечення зображення в двох режимах: для малих кутів відбивання (до  $22^\circ$ ) і для великих кутів відбивання ( $> 68^\circ$ ), що робить його унікальним для електрофізичного контролю та діагностування суб- і наноструктур ВІС.

Закінчуючи цей розділ, слід ще раз відмітити, що висока роздільна здатність трансмісійної електронної мікроскопії дозволяє використовувати її для дослідження, вимірювання та візуального контролю шаруватих структур (надґраток) ВІС. З цією метою розроблена оригінальна технологія формування тонких кремнієвих мембран – взірців для ТЕМ-діагностування структур ВІС. Використання спеціалізованих тестових структур дозволяє забезпечити комплексне дослідження параметрів функціональних шарів ВІС та меж розділу між ними, що необхідно для підвищення надійності та виходу придатних структур ВІС.



**Рис. 5.18.** Трансмісійний електронний мікроскоп H-9000 NAR (Hitachi).

## **Розділ 6. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНИЙ МІКРОАНАЛІЗ ТА СКАНУЮЧА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ**

На тепер важко назвати галузі науки та техніки, де для дослідження об'єктів не застосовувався би метод рентгеноспектрального мікроаналізу або, як його інакше називають, електронно-зондового мікроаналізу (ЕЗМА, англ.: Electron Probe Microanalysis). Практична цінність методу полягає не стільки в його високій локальній чутливості та неруйнівному впливу на зріз, скільки у високій точності кількісного визначення елементного складу зріза, яка може в окремих випадках сягати  $\pm 2\%$ . Саме тому з усіх аналітичних методів ЕЗМА найкраще відповідає завданням та вимогам кількісного визначення локального складу твердих тіл, що особливо важливо для дослідження та контролю структур великих інтегральних схем, а також електрофізичного діагностування етапів технологічного процесу їх формування.

На початкових стадіях розроблення рентгенівських мікроаналізаторів, які дозволяли виконувати рентгеноспектральний аналіз мікроділянок діаметром у декілька мікрон за допомогою збудження бомбуючими електронами, відбувалась паралельно та незалежно від розвитку методу скануючої електронної мікроскопії. На деякому етапі комбінація обох методів призвела до створення електронно-зондового мікроаналізу. Сучасні прилади – це комбіновані пристрої, які забезпечують одночасно як рентгеноспектральний аналіз, так і скануючу електронну мікроскопію. Якщо рентгенівські мікроаналізatori окремо вже не використовуються, то скануючі електронні мікроскопи можуть бути у вигляді окремих некомбінованих пристроїв, при цьому приладні характеристики таких мікроскопів, зазвичай, вищі, ніж у пристроїв ЕЗМА. В зв'язку з цим у цьому розділі буде окремо розглянуто принципи та можливості скануючої електронної мікроскопії.

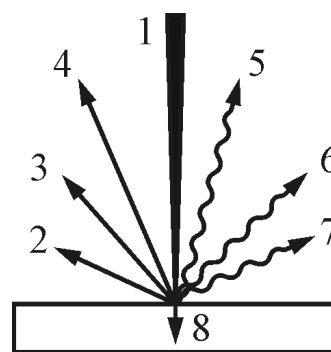
### **6.1. Основи електронно-зондового мікроаналізу**

ЕЗМА полягає в дослідженні сукупності сигналів, які виникають внаслідок падіння точно сфокусованого електронного пучка на поверхню досліджуваного зріза. Такі сигнали (випромінювання) є результатом взаємодії високоенергетичних електронів пучка з електронними оболонками атомів зріза. До них (сигналів) належать (рис. 6.1): характеристичне та гальмівне рентгенівські випромінювання; відбиті, поглинуті, вторинні та Оже-електрони, а також катодолюмінісцентне випромінювання.

Кожен із сигналів може використовуватися для отримання певної інформації щодо матеріалу (структури) зріза, зокрема структур ВІС. Якщо в рентгеноспектральних мікроаналізаторах для отримання інформації, зазвичай, використовують сукупність усіх зазначених вище сигналів, за винятком поглинутих електронів, то деякі сучасні надвисоковакуумні ( $10^{-8} \div 10^{-10}$  мм.рт.ст.) прилади дають можливість виділяти та аналізувати окремі з названих сигналів, зокрема Оже-електрони.

Розглянемо насамперед фізичні процеси виникнення рентгенівського випромінювання та його поглинання речовиною зріза.

**Рис. 6.1.** Сигнали, які виникають у результаті взаємодії падаючого електронного пучка (1) з матеріалом взірця: відбиті (2), вторинні (3) та Оже-електрони (4), катодолюмінісцентне випромінювання (5), характеристичне (6) та гальмівне (7) рентгенівські випромінювання; поглинуті електрони (8)



Для отримання рентгенівського випромінювання застосовують класичний метод, запропонований ще І. П. Пулюєм, який полягає в різкому гальмуванні матеріалом взірця пучка електронів, прискорених за допомогою високої напруги  $U_0$ . Якщо електрони пучка (так звані первинні електрони) гальмуються лише кулонівським електричним полем атома, то їхня кінетична енергія повністю або частково витрачається на збудження електромагнітного випромінювання, яке називається гальмівним рентгенівським випромінюванням. Оскільки кінетична енергія в цьому процесі може зменшуватись на будь-яку довільну величину, то можна отримати всі значення величин енергії електромагнітних квантів (від нуля до максимального значення енергії первинних електронів), що в кінцевому результаті дає неперервний спектр гальмівного рентгенівського випромінювання. Короткохвильова границя цього спектру (в нм) відповідає максимальному значенню кінетичної енергії первинних електронів  $E_0 = e \cdot U_0$  відповідно до закону Дуана-Ханта (Duane-Hunt):

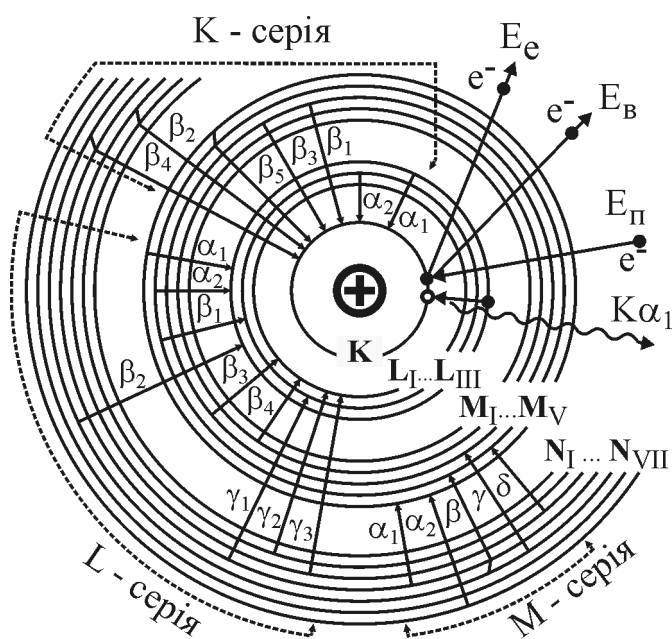
$$\lambda_0 = hc/E_0 = hc/eU_0 = 1,2398/U_0, \quad (6.1)$$

де  $U_0$  – прискорююча напруга (в кеВ).

Для рентгеноспектрального мікроаналізу гальмівне рентгенівське випромінювання є причиною фонового (шумового) сигналу, однак повністю його усунути неможливо. В зв'язку з цим виникає необхідність оптимізації умов збудження рентгенівського випромінювання для підвищення відношення сигнал/шум, що в кінцевому результаті визначає чутливість вимірювального приладу.

Падаючі первинні електрони гальмуються не тільки кулонівським електронним полем атомів, але й безпосередньо електронними оболонками атомів взірця. Внаслідок зіткнення первинні електрони можуть вибити внутрішні електрони цих оболонок. Вибитий електрон покидає атом, а утворені в оболонках електронні вакансії заповнюються електронами вищих енергій з інших оболонок атома. Такий перехід електронів з вищих енергетичних підрівнів на підрівні з нижчою енергією може супроводжуватись виділенням зайвої енергії у вигляді випромінювання (емісії) рентгенівського кванта (рис. 6.2).

Оскільки енергія випроміненого рентгенівського кванта залежить тільки від енергії електронних підрівнів, які беруть участь у процесі випромінювання, а кожний окремий елемент періодичної системи має своє власне (харак-



**Рис. 6.2.** Схема виникнення характеристичного рентгенівського випромінювання К-, L- та М-серій внаслідок іонізації атома первинним електроном  $E_{\pi}$ . Тут  $E_B$  – відбитий (первинний),  $E_e$  – емітований (вторинний) електрони

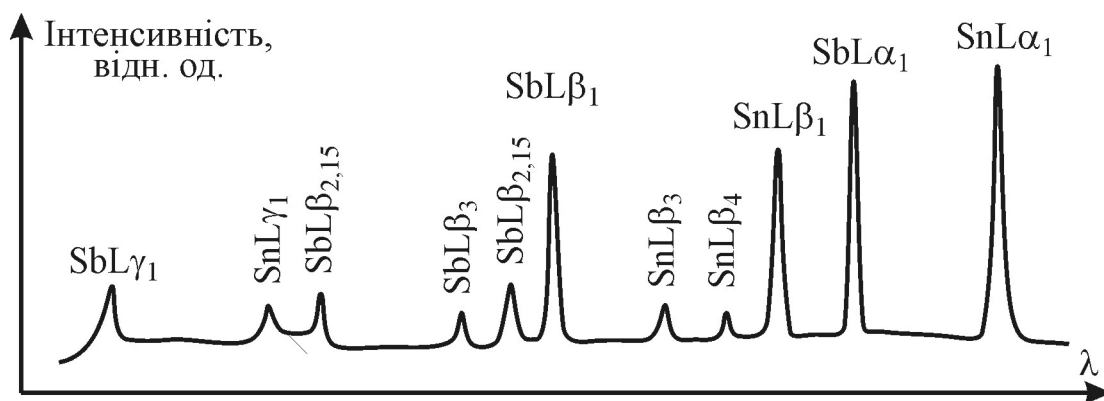
між такими, що задовільняють правилам відбору, які є узагальненням законів збереження моменту імпульсу та парності квантової системи "атом + квант". Для найбільш імовірних випромінювальних переходів, яким відповідають найінтенсивніші спектральні лінії, правила відбору можна записати у вигляді:

$$\Delta l = \pm 1; \quad \Delta j = \pm 1, 0, \quad (6.2)$$

де  $l, j$  – квантові числа, які визначають орбітальний та повний момент імпульсу електрона відповідно (див. розділ 1).

терне) значення енергій цих підрівнів, то таке рентгенівське випромінювання називається характеристичним. Внаслідок того, що кількість енергетичних підрівнів, між якими можливі вказані вище переходи, скінченна, а енергетична ширина (невизначеність енергії) підрівня надзвичайно мала, то характеристичне рентгенівське випромінювання має дискретний лінійчатий спектр (рис. 6.3). Слід зауважити, що деякі спектральні лінії на рис. 6.2 та 6.3 насправді відображають подвійні електронні переходи. Причиною цього є дуже мала різниця енергій цих ліній, недоступних для розділення за допомогою сучасних рентгенівських спектрометрів.

Випромінювальні переходи можливі не між довільними електронними підрівнями, а тільки



**Рис. 6.3.** Фрагмент рентгенівського спектра взірця, що містить атоми стануму та стібію



Систематика позначень спектральних ліній характеристичного рентгенівського випромінювання, яку ще називають систематикою Сігбана (Karl Manne Georg Siegbahn, лауреат Нобелівської премії з фізики 1924 року), складалась упродовж тривалого часу і є достатньо заплутаною. Вона фактично відображає процес становлення квантової теорії та етапи вдосконалення рентгенівського спектрального обладнання. На перших порах з моменту відкриття рентгенівського випромінювання для його пояснення використовували теорію Бора-Зомерфельда. Тонка структура спектральних ліній була недоступною для тогочасних спектрометрів, тому реєструвались (за допомогою фотопластинок) тільки основні інтенсивні лінії. Серед них виділяли спектральні серії ліній для всіх тих переходів електронів, що закінчуються на єдиній загальній електронній оболонці (K, L, M, N ...). В межах серії електронні оболонки, з яких відбувається перехід електрона, позначали грецькою літерою  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ .

Пізніше виявилось, що не всі спектральні лінії були вірно ідентифіковані, а також те, що деякі з них насправді складаються з декількох близько розташованих ліній різної інтенсивності. Для позначення таких ліній почали додавати арабські цифри, причём найбільш інтенсивній лінії дублету (триплету тощо) відповідає індекс 1, а менш інтенсивній лінії – більший індекс. Така система позначень рентгенівських спектральних ліній є

**Таблиця 6.1.** Електронні переходи, яким відповідають спектральні лінії K-, L- та M-серій

Перехід електрона	Спектральна лінія	Перехід електрона	Спектральна лінія	Перехід електрона	Спектральна лінія
<b>K-серія</b>					
$L_{II} \rightarrow K$	$K\alpha_2$	$L_{III} \rightarrow K$	$K\alpha_1$	$M_{II} \rightarrow K$	$K\beta_3$
$M_{III} \rightarrow K$	$K\beta_1$	$M_{IV, V} \rightarrow K$	$K\beta_5$	$N_{II, III} \rightarrow K$	$K\beta_2$
$N_{IV, V} \rightarrow K$	$K\beta_4$	$O_{II, III} \rightarrow K$	$K\delta$		
<b>L-серія</b>					
$M_{II} \rightarrow L_I$	$L\beta_4$	$M_I \rightarrow L_{II}$	$L\eta$	$M_{III} \rightarrow L_{III}$	$Ls$
$M_{III} \rightarrow L_I$	$L\beta_3$	$M_{III} \rightarrow L_{II}$	$L\beta_{17}$	$M_{IV} \rightarrow L_{III}$	$L\alpha_2$
$M_{IV} \rightarrow L_I$	$L\beta_{10}$	$M_{IV} \rightarrow L_{II}$	$L\beta_1$	$M_V \rightarrow L_{III}$	$L\alpha_1$
$M_V \rightarrow L_I$	$L\beta_9$	$N_I \rightarrow L_{II}$	$L\gamma_5$	$N_I \rightarrow L_{III}$	$L\beta_6$
$N_{II} \rightarrow L_I$	$L\gamma_2$	$N_{IV} \rightarrow L_{II}$	$L\gamma_1$	$N_{IV} \rightarrow L_{III}$	$L\beta_{15}$
$N_{III} \rightarrow L_I$	$L\gamma_3$	$O_I \rightarrow L_{II}$	$L\gamma_8$	$N_V \rightarrow L_{III}$	$L\beta_2$
$N_V \rightarrow L_I$	$L\gamma_{11}$	$O_{IV} \rightarrow L_{II}$	$L\gamma_6$	$N_{VI, VII} \rightarrow L_{III}$	$Lu$
$O_{II, III} \rightarrow L_I$	$L\gamma_4$	$M_I \rightarrow L_{III}$	$Ll$	$O_I \rightarrow L_{III}$	$L\beta_7$
$P_{II, III} \rightarrow L_I$	$L\gamma_{13}$	$M_{II} \rightarrow L_{III}$	$Lt$	$O_{IV, V} \rightarrow L_{III}$	$L\beta_5$
<b>M-серія</b>					
$N_V \rightarrow M_{III}$	$M\gamma$	$N_{III} \rightarrow M_{IV}$	$M\delta$	$N_{IV, V} \rightarrow M_{IV}$	$M\beta$
$O_{II, III} \rightarrow M_{IV}$	$M\eta$	$N_{II} \rightarrow M_V$	$M\xi_1$	$N_{III} \rightarrow M_V$	$M\xi_2$
$N_{VI} \rightarrow M_V$	$M\alpha_2$	$N_{VII} \rightarrow M_V$	$M\alpha_1$		

традиційною і широко застосовується у більшості досліджень (табл. 6.1). Якщо виявляється тонша структура деяких ліній, то для їхнього позначення використовують додатковий верхній індекс, наприклад,  $K\beta_5^1$  та  $K\beta_5^2$  відповідають переходам  $M_{IV} \rightarrow K$  та  $M_V \rightarrow K$  відповідно.

Таким чином, в систематиці Сігбана тільки загальна назва серії (K-, L-, M-, N- ...) однозначно відповідає головному квантовому числу оболонки, на якій закінчується електронний перехід.

1991 року організацією IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) запропонована інша систематика рентгенівських переходів, яка відповідає сучасному розумінню теорії атома. В цій систематиці рентгенівські характеристичні лінії позначають за допомогою електронних підрівнів, які беруть участь у процесі випромінювання, причому спочатку записують кінцевий підрівень, а потім підрівень, з якого відбувається перехід. При цьому індекси підрівнів записують арабськими цифрами. Наприклад, переходу  $M_{III} \rightarrow L_{II}$  ( $L\beta_{17}$  за Сігбаном) з табл. 6.1 відповідає IUPAC-перехід  $L_2 - M_3$ . Оскільки кожний електронний підрівень однозначно описується за допомогою трьох квантових чисел  $n$ ,  $l$  та  $j$ , то систематика IUPAC набагато зручніша систематики Сігбана.

Для розвитку теорії рентгенівського випромінювання велику роль відіграв закон Мозлі, емпірично відкритий ним 1913 року. Мозлі опрацював та узагальнив результати вимірювання довжин хвиль лінії  $K\alpha$  для 33-х досліджених на той час хімічних елементів і отримав наближену формулу:

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda_{K\alpha}}} = C_1 Z + C_2, \quad (6.3)$$

де  $Z$  – порядковий атомний номер хімічного елемента,  $C_1$  та  $C_2$  – деякі емпіричні константи.

Свого часу формула Мозлі відіграла суттєву роль у ідентифікації хімічних елементів та встановлення їхнього місця в періодичній таблиці, оскільки дозволяє визначити атомний номер  $Z$  з точністю  $\Delta Z < 1$ . Завдяки теорії Бора вдалося пояснити закон Мозлі та надати йому загального виду:

$$\frac{1}{\lambda} = R(Z - \sigma_{mn})^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (6.4)$$

де  $R$  – стала Рідберга,  $\sigma_{mn}$  – так звана стала екранування,  $n$  та  $m$  – головні квантові числа підрівнів, що беруть участь у процесі електронного переходу. Такий закон Мозлі вже можна застосовувати не тільки до спектральних ліній  $K\alpha$ , але також для будь-яких інших рентгенівських ліній.

Таким чином, якщо виміряти енергії чи довжини хвиль випромінюваного взірцем спектру, то можна зробити висновок щодо його елементного складу. Власне цей принцип і покладено в основу рентгеноспектрального аналізу. Крім того, вимірюючи відносну інтенсивність ліній характеристичного спектру, можна здійснювати кількісний аналіз елементів. Для найбільш інтенсивних ліній K- або L-серій їхня середня відносна інтенсивність підпорядковується такій залежності:

K-серія –  $\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 : \beta_2 : \beta_3 = 100 : 50 : (15 \div 30) : (1 \div 10) : (6 \div 15)$ ;

L-серія –  $\alpha_1 : \alpha_2 : \beta_1 : \beta_2 : \beta_3 : \beta_4 : \gamma_1 : \gamma_2 =$

$$= 100 : 10 : 50 : 20 : (1 \div 5) : (3 \div 5) : (1 \div 10) : (0,5 \div 2).$$

Падаючі первинні електрони викликають рентгенівське характеристичне випромінювання тільки в тому випадку, коли їхня енергія не менша критичної енергії збудження  $E_c$  відповідного рентгенівського підрівня. Товщина приповерхневого шару  $d$  (в мкм), в якому енергія первинних електронів зменшується на величину  $E_c$ , називається глибиною збудження характеристичного рентгенівського випромінювання. Згідно з Кастеном, вона визначається формулою:

$$d = 0,033 \cdot (E_0^{1,67} - E_c^{1,67}) \cdot A / (\rho \cdot Z), \quad (6.5)$$

де  $E_0$  – енергія первинних електронів,  $A$  – атомна маса,  $Z$  – атомний номер,  $\rho$  – густина матеріалу.

Проходячи через матеріал взірця, рентгенівське випромінювання з інтенсивністю  $I_0$  затухає відповідно до закону поглинання Бугера-Ламберта:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x}, \quad (6.6)$$

де  $\mu$  – коефіцієнт поглинання,  $x$  – товщина взірця. Коефіцієнт поглинання залежить від складу взірця та довжини хвилі поглинутого випромінювання. Зазвичай, у рентгеноспектральному мікроаналізі використовують так званий масовий коефіцієнт поглинання, співвіднесений до густини взірця ( $\mu/\rho$ ). Такий підхід дозволяє розрахувати масові коефіцієнти поглинання взірця на основі масових коефіцієнтів поглинання чистих елементів за формулою:

$$(\mu/\rho)_i = \sum_j C_j \cdot (\mu_j/\rho_j)_i, \quad (6.7)$$

де  $(\mu/\rho)_i$  – масовий коефіцієнт поглинання взірця для  $i$ -го випромінювання,  $(\mu_j/\rho_j)_i$  – масовий коефіцієнт поглинання  $j$ -го елемента для  $i$ -го випромінювання,  $C_j$  – масова концентрація  $j$ -го елемента.

Причиною поглинання рентгенівського випромінювання є фотоэффект, який полягає в іонізації атома рентгенівським квантом. В процесі такої взаємодії рентгенівський квант передає електрону, що перебуває на електронному підрівні, свою енергію, яка витрачається, головним чином, для подолання енергії зв'язку електрона та частково для надання іонізованому електрону деякої кінетичної енергії. Іонізація відповідного підрівня (K, L, M), що виникає в результаті фотоэффекту, може бути причиною емісії вторинного рентгенівського випромінювання. Іншими словами, первинне рентгенівське випромінювання (характеристичне або гальмівне), що виникає в результаті опромінювання первинними електронами, в свою чергу здатне викликати як вторинні електрони, так і вторинне характеристичне рентгенофлуоресцентне випромінювання.

Розглянемо тепер співвідношення балансу всіх видів електронів, які зумовлені первинним електронним пучком. Частина первинних електронів поглинається взірцем, інша – відбивається від його поверхні. До відбитих

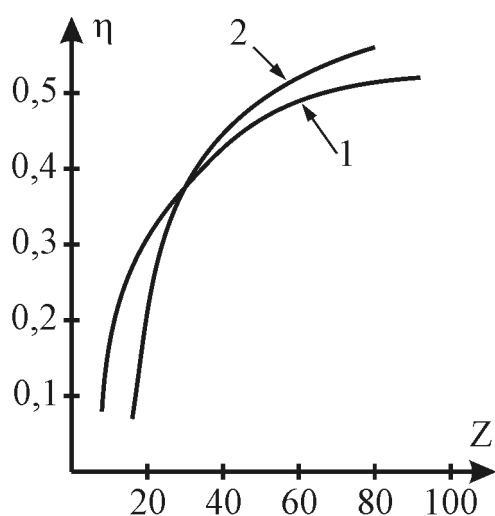
електронів долучаються також вторинні електрони, які виникають у результаті електронної чи вторинної рентгенівської іонізації атомів. Тому рівняння балансу електронів матиме вигляд:

$$i_p = i_{RE} + i_{SE} + i_{AE}, \quad (6.8)$$

де  $i_p$ ,  $i_{RE}$ ,  $i_{SE}$ ,  $i_{AE}$  – струми первинних, відбитих, вторинних та поглинутих електронів відповідно. Якщо розділити всі члени формули на  $i_p$ , то отримаємо цікаве співвідношення:

$$(i_{RE} + i_{SE} + i_{AE})/i_p = \eta + \delta + \alpha = 1, \quad (6.9)$$

де  $\eta$  – коефіцієнт відбиття,  $\delta$  – вихід вторинних електронів,  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання.



**Рис. 6.4.** Залежність коефіцієнта відбиття  $\eta$  від атомного номера  $Z$  для енергій первинних електронів 5 кеВ (1) та 40 кеВ (2)

Відбиті електрони здебільшого пружно розсіяні. Незважаючи на те, що їхня траєкторія більш, ніж на  $90^\circ$  відхилена від напрямку падіння первинного пучка, енергії первинних та відбитих електронів приблизно рівні між собою. Відбивна здатність взірця залежить від його атомного номера  $Z$ . Використовуючи відому залежність величини коефіцієнта відбиття від атомного номера  $Z$  (рис. 6.4) можна зробити висновок щодо складу взірця. Для складного взірця коефіцієнт відбиття розраховують згідно з формулою:

$$\eta = \sum_j C_j \cdot \eta_j \quad (6.10)$$

Така залежність коефіцієнтів відбиття  $\eta$  від атомного номера  $Z$  елемента використовується для отримання контрасту зображення у відбитих електронах.

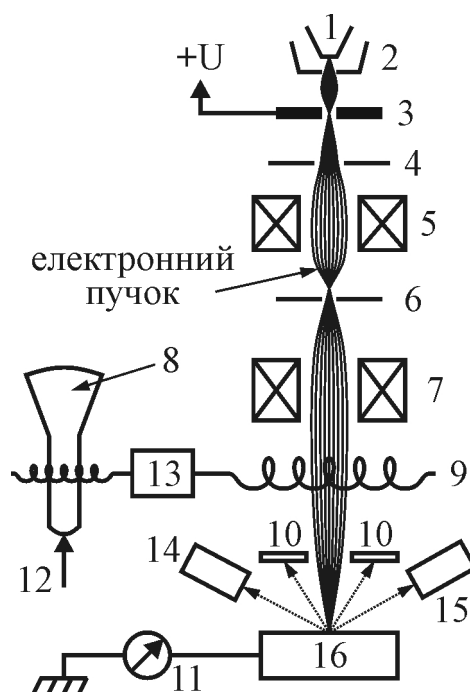
Електрони, які були вибиті з електронних оболонок первинними електронами та покинули поверхню взірця, називаються вторинними. Вони характеризуються дуже низькою енергією ( $< 100$  еВ) і зумовлені іонізацією приповерхневих атомів взірця ( $1 \div 10$  нм). Цю властивість вторинних електронів використовують для отримання зображення поверхні (топографії) взірця. Вторинні електрони є головним джерелом інформації в скануючій електронній мікроскопії.

Поглинання електронів, також як їх відбивання, залежить від атомного номера елемента. В зв'язку з цим потік поглинутих електронів може бути додатковим джерелом інформації щодо поверхневого складу взірця. Для цього слід помістити взірець у таке електричне поле, в якому потік вторинних електронів стає рівним нулю (коефіцієнт виходу  $\delta = 0$ ). Оскільки енергія вторинних електронів набагато менша енергії відбитих електронів, то на величину коефіцієнта відбиття  $\eta$  таке протиполе практично не впливає. Тоді  $\alpha = 1 - \eta$ .

## 6.2. Рентгенівська електрометрія

Центральною ланкою рентгеноспектрального мікроаналізатора є колона електронного мікроскопа (рис. 6.5), яка використовується для отримання вузького сфокусованого електронного пучка. У верхній частині колони розміщена електронна гармата, яка зазвичай складається з термоемісійного вольфрамового голкового катода, що емітує електрони, циліндра Венельта, за допомогою якого формують вузький електронний пучок та анода, який прискорює електрони і надає їм необхідну енергію. На циліндр Венельта відносно катода подають потенціал приблизно  $-100\text{ В}$ , за допомогою якого регулюють потік електронів. Завдяки своїй формі циліндр Венельта безпосередньо перед анодною діафрагмою формує вузький електронний пучок (так званий кросовер), що має діаметр від 20 до 50 мкм. Електронна оптика, яка складається з двох або трьох магнітних лінз та системи діафрагм, зменшує кросовер до необхідного діаметра і фокусує його на поверхні взірця.

**Рис. 6.5.** Принципова схема рентгеноспектрального мікроаналізатора: 1) катод; 2) циліндр Венельта; 3) анод; 4) конденсорна діафрагма; 5) конденсорна лінза; 6) об'єктивна діафрагма; 7) об'єктивна лінза; 8) кінескоп; 9) відхиляюча котушка; 10) детектор відбитих електронів; 11) детектор поглинутих електронів; 12) рентгенівський сигнал; 13) генератор розгортки; 14) рентгенівський спектрометр; 15) детектор вторинних електронів; 16) взірець



Знизу до колони електронного мікроскопа під'єднана камера взірця та шлюз для введення взірця в систему, що перебуває під вакуумом  $\approx 10^{-3}$  Па. В камері взірця розміщують гоніометр, який за допомогою крокових двигунів забезпечує переміщення взірця в трьох координатних напрямках із точністю 0,1 мкм. За допомогою гоніометра також здійснюють нахил взірця та його обертання навколо заданої осі. Крім гоніометра, в камері розміщують детектори відбитих, вторинних і поглинутих електронів, а також систему під'єднання спектрометра хвильової дисперсії та енергетичного дисперсійного спектрометра.

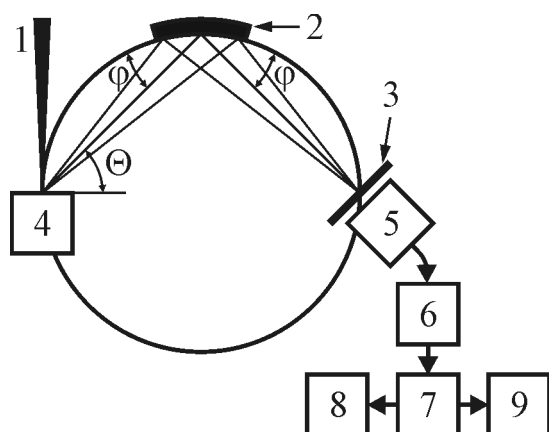
За допомогою спектрометрів реєструють інтенсивність рентгенівського сигналу, який випромінюється взірцем, відповідно до довжини хвилі чи енергії кванту випромінювання. Якщо спектрометр вимірює інтенсивність як

функцію  $\lambda$ , то він належить до спектрометрів хвильової дисперсії. У випадку, коли спектрометр реєструє кванти рентгенівського випромінювання та сортує їх відповідно до їхньої енергії, то такий прилад називається енергетичним дисперсійним спектрометром.

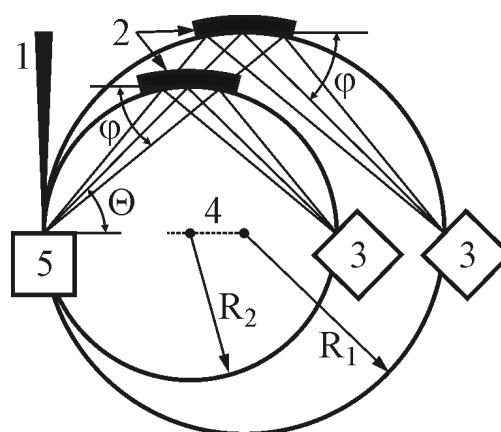
Розглянемо будову та принцип дії цих спектрометрів.

**Спектрометр хвильової дисперсії (СХД)** складається з рентгенівського спектрометра, детектора, а також електронних блоків підсилення, реєстрування та опрацювання сигналів (рис. 6.6). Рентгенівський сигнал, що випромінюється з взірця під кутом  $\Theta$ , насамперед попадає в рентгенівський спектрометр, який функціонує за принципом брегівського відбивання. Випромінювання, яке попадає в спектрометр, відбивається кристалом-аналізатором, якщо відстань  $d$  між кристалографічними площинами кристала, кут падіння  $\varphi$  та довжина рентгенівських хвиль  $\lambda$  задовільняють умову:  $2d \cdot \sin\varphi = n \cdot \lambda$ , де  $n$  – порядок відбивання.

Для отримання якомога вищої інтенсивності рентгенівського сигналу на вході детектора необхідно виконати так звану умову Роуlanda, згідно з якою рентгенівське джерело, кристал-аналізатор і детектор повинні розміщуватися на колі фокусування (рис. 6.6). Якщо радіус кола Роуlanda незмінний, то кут виходу  $\Theta$  залежить від довжини хвилі  $\lambda$  реєстрованого випромінювання. Оскільки від величини кута  $\Theta$  безпосередньо залежить значення поправки на поглинання, то це є суттєвим недоліком такої схеми приладу. В зв'язку з цим останнім часом дедалі частіше застосовують тільки лінійні спектрометри, в яких кут виходу  $\Theta$  залишається незмінним. Цього досягають шляхом зміни радіуса кола Роуlanda для кожного зі значень  $\varphi$  і  $\lambda$  (рис. 6.7). Для того, щоби дослідити весь можливий діапазон елементів від Ве до У, в аналізаторі використовують набір кристалів з різною величиною  $d$ .



**Рис. 6.6.** Принципова схема спектрометра хвильової дисперсії: 1) електронний пучок; 2) кристал-аналізатор; 3) діафрагма; 4) взірець; 5) детектор; 6) підсилювач; 7) аналізатор; 8) самописець; 9) лічильник



**Рис. 6.7.** Схема, яка демонструє принцип дії лінійного спектрометра – кути виходу  $\varphi$  та  $\Theta$  залишаються незмінними. 1) електронний пучок; 2) кристал-аналізатор; 3) детектор; 4) центр фокального кола; 5) взірець

Відбиті від кристала-аналізатора рентгенівські кванти потрапляють у детектор (або пропорційний лічильник), де вони шляхом іонізації створюють первинні заряджені частинки. Виникаючи при цьому електрони інтенсивно прискорюються неоднорідним електричним полем. Завдяки вторинній ударній іонізації потік електронів та відповідно струм лічильника різко зростає, що призводить до значного падіння напруги на робочому опорі навантаження. Отриманий електричний сигнал підсилюють та подають в одноканальний аналізатор, який виділяє (селектує) імпульси необхідної енергії. За допомогою лічильника ці імпульси накопичують для отримання значення інтенсивності випромінювання.

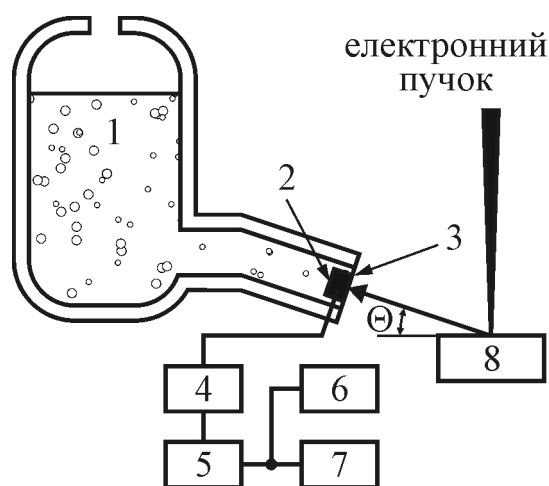
Розглянемо тепер **енергетичний дисперсний спектрометр (ЕДС)**, який складається переважно з кремнієвого детектора, підсилювача та багатоканального аналізатора (рис. 6.8). Кремнієвий детектор являє собою діод з широким р-п-переходом, сформованим шляхом дифузії Li. За відсутності рентгенівських квантів струм через детектор практично рівний нулю, оскільки на діод подається зворотна напруга. Якщо в детектор попадають рентгенівські кванти, то в результаті іонізації в області р-п-переходу утворюються електрон-діркові пари, кількість яких пропорційна енергії квантів. У результаті цього на виході детектора появляється сигнал, пропорційний енергії рентгенівського випромінювання. Після підсилення імпульси потрапляють у багатоканальний аналізатор, який відповідно до їхньої величини накопичує ці імпульси у визначених комірках пам'яті (каналах).

Недоліком ЕДС є приблизно на порядок нижча енергетична роздільна здатність порівняно з СХД. Перевагою ЕДС, навпаки, є висока чутливість (до  $10^{-11}$  А), що на три порядки вище, ніж в СХД.

### 6.3. Скануюча електронна мікроскопія

В основі скануючої (растрової) електронної мікроскопії (СЕМ) використовують принцип сканування поверхні за допомогою електронного пучка. Залежно від виду сигналу, який використовується для отримання зображення поверхні з високою роздільною здатністю, розрізняють такі три види зображень: у вторинних, відбитих та поглинутих електронах.

**Зображення у вторинних електронах.** Вторинні електрони відіграють важливу роль в отриманні зображення поверхні (топографії) зрізця. Вони



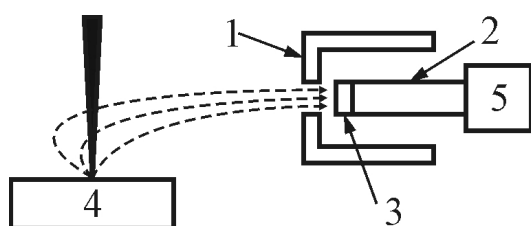
**Рис. 6.8.** Принципова схема енергетичного дисперсного спектрометра: 1) рідкий азот; 2) детектор; 3) вхідне вікно (Be); 4) підсилювач; 5) багатоканальний аналізатор; 6) обчислювальний пристрій; 7) індикатор даних; 8) візирець

мають доволі низьку енергію ( $50 \div 100$  eV) і емітуються з дуже тонкого приповерхневого шару взірця. Максимальна глибина шару, який формує вторинні електрони, становить для металів  $\approx 5$  нм, а для напівпровідникових матеріалів –  $\approx 50$  нм. У межах цього шару розширення пучка первинних електронів і його енергетичні втрати, пов'язані з розсіюванням, є незначними. До цього слід додати, що майже 50% емітованих вторинних електронів виходить із шару, який становить  $1/10$  максимальної глибини емісії. Іншими словами, незважаючи на те, що первинні електрони проникають у взірець на глибину в декілька мікрометрів, вторинні електрони виходять безпосередньо з приповерхневої зони взірця. В зв'язку з цим теоретична роздільна здатність зображення у вторинних електронах визначається насамперед діаметром первинного зонда.

Кількість вторинних електронів, які емітуються з взірця, знижується зі збільшенням енергії первинних електронів. За вимірюваннями Раймера типовий вихід вторинних електронів становить 5, 10 і 40% для Al та 10, 20 і 70% для Au за енергії первинних електронів 50, 20 і 5 кеВ відповідно. Кількість вторинних електронів може бути додатково збільшена за допомогою нахилу взірця відносно первинного зонда. Така властивість є важлива для отримання контрасту, оскільки топографічний контраст зображення у вторинних електронах залежить від кута падіння електронного пучка. Незважаючи на те, що максимальний вихід вторинних електронів відповідає низьким енергіям первинних електронів, зазвичай використовують вторинні електрони вищих енергій, оскільки пучок низькоенергетичних електронів погано фокусується внаслідок хроматичної аберації.

Для отримання високої роздільної здатності растрового зображення необхідно мати електронний зонд діаметром  $\approx 10$  нм, чого можна досягнути тільки за умови невеликих струмів ( $\approx 10^{-11}$  А). У зв'язку з цим для аналізу вмісту елементів за допомогою СЕМ використовують, зазвичай, тільки енергетичні дисперсійні спектрометри. У випадку значних змін складу взірця виникає необхідність наплення тонкого шару Au для зменшення різниці між коефіцієнтами виходу вторинних електронів (зменшення контрастності зображення), зумовленої зміною хімічного складу.

Для виявлення вторинних електронів використовують так званий детектор Еверхарта-Торнлі, який показано на рис. 6.9. Колектор має додатний потенціал  $\approx +250$  В, завдяки чому збирає вторинні електрони, емітовані з взірця. Всередині колектора електрони прискорюються потенціалом сцинтилятора (+12 кВ) та набувають достатньої енергії для збудження світлових спалахів у сцинтиляторі. Отримані фотони відводять за



**Рис. 6.9.** Детектор Еверхарта-Торнлі для реєстрування вторинних електронів: 1) колектор, 2) світловод, 3) сцинтилятор, 4) взірець, 5) вторинний електронний помножувач



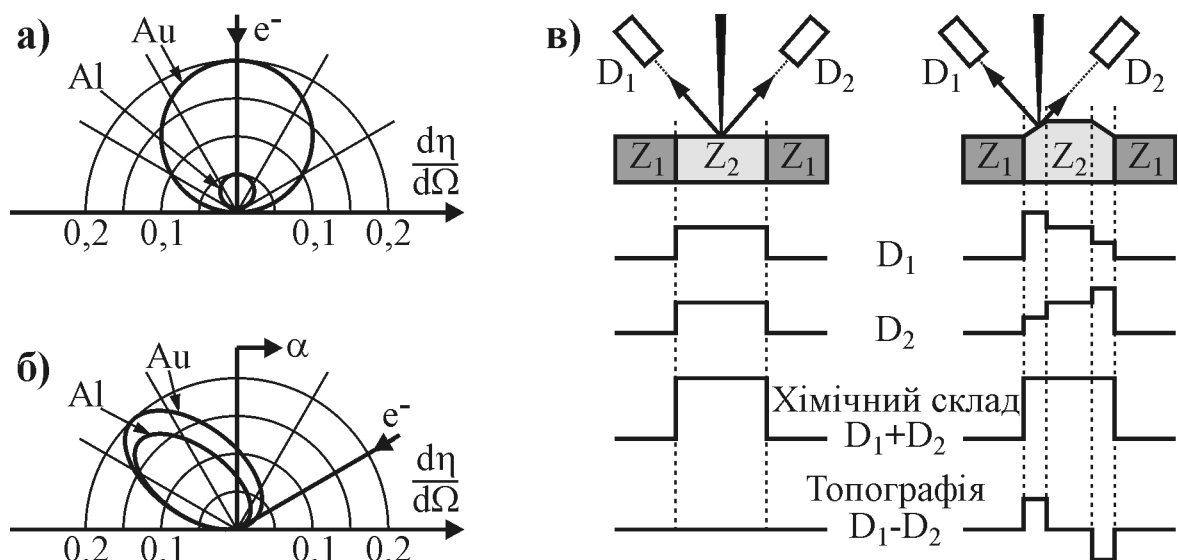
допомогою світловода у вторинний електронний помножувач (ВЕР), де їх реєструють. Коефіцієнт підсилення такої схеми сягає  $10^{12}$ .

**Зображення у відбитих електронах.** Таке зображення відтворює хімічний склад взірця завдяки залежності коефіцієнта відбиття електронів від порядкового атомного номера елемента. На плоскому взірці ділянки матеріалу з вищими атомними номерами відбивають більшу кількість електронів порівняно з ділянками матеріалу з меншим порядковим числом. У зв'язку з цим виникає контраст, який залежить від порядкового номера елемента. Ділянки з підвищеною емісією відбитих електронів виглядають на екрані світлішими порівняно з іншими ділянками взірця. Тому аналізуючи ступінь почорніння зображення у відбитих електронах, можемо зробити висновок щодо кількості фаз у взірці та його хімічного складу.

Для реєстрування відбитих електронів також використовують детектор Еверхарта-Торнлі, однак у цьому разі на колектор не подають додатного зміщення. Завдяки цьому детектор не реєструє вторинні електрони. Також використовують сцинтиляційні екрани, які розташовують безпосередньо поблизу взірця. Широкого розповсюдження набули напівпровідникові коаксіальні детектори, які встановлюють безпосередньо над взірцем і які мають невеликий отвір для пропускання первинного електронного пучка. Такі детектори часто розділені на сектори, що дозволяє реєструвати окремо сигнал від кожного сектора.

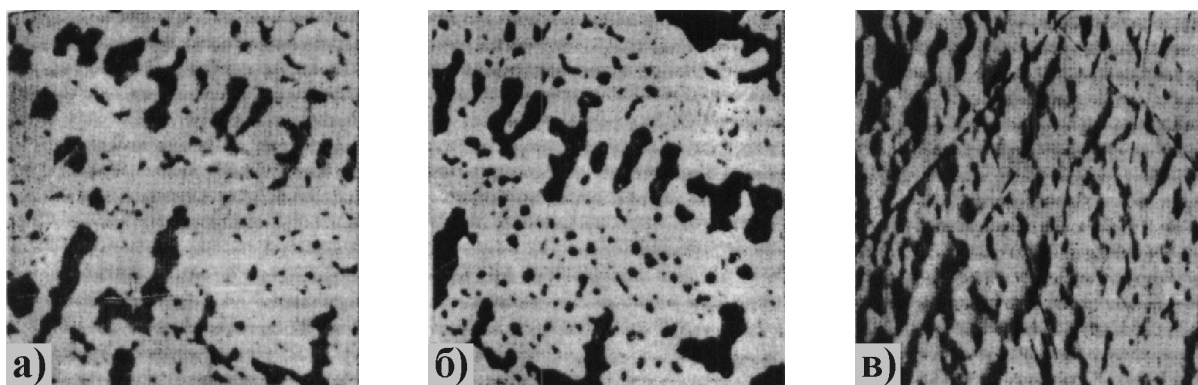
Відбиті електрони мають достатньо високу енергію, тому вони рухаються прямолінійно від елемента поверхні взірця до детектора та не відхиляються електричним полем на відміну від вторинних електронів. За наявності поверхневих нерівностей таке явище призводить до так званого ефекту тіней, що дає вже топографічний контраст. Крім того, падіння первинного електронного пучка під кутом до поверхні взірця збільшує вихід відбитих електронів (рис. 6.10), що також призводить до підвищення топографічного контрасту. Якщо для реєстрування відбитих електронів застосовують простий одинарний детектор (наприклад, детектор Еверхарта-Торнлі), то контраст за складом та топологічний контраст накладаються один на одного. Для того, щоби розділити ці два контрасти, використовують два аналогічні детектори, які розташовують під різними кутами до поверхні взірця (так званий детектор Кімото, рис. 6.10, в). Тоді сумарний сигнал обох детекторів буде давати контраст хімічного складу взірця, а різниця цих сигналів – топографічний контраст. Для розділення контрастів часто використовують напівпровідниковий коаксіальний детектор, розділений на сектори.

**Зображення в поглинутих електронах.** Для отримання такого зображення використовують значення величини струму, що стікає із взірця, співставлене з точкою сканування кросовера (поверхневий розподіл густини струму). Зображення в поглинутих електронах доповнює зображення у відбитих електронах і також використовується для отримання контрасту, залежного від порядкового номера елемента. Для аналізу поглинутих електронів уже не потрібно спеціального детектора. Достатньо тільки підсилити потік поглинутих електронів і передати отриманий сигнал у блок відображення. За



**Рис. 6.10.** Характеристики емісії відбитих електронів (за Зейделем): а) вертикальне падіння первинних електронів; б) падіння первинних електронів під кутом  $\alpha = 60^\circ$  ( $E = 10$  кеВ); в) розділення топографічного контрасту та контрасту за хімічним складом (детектор Кімото)

допомогою розгортки екрана, синхронної зі скануванням кросвером уздовж поверхні взірця, отримують контраст з різним ступенем почорніння, за яким встановлюють кількість фаз взірця та їхній хімічний склад. Для порівняння на рис. 6.11 продемонстровано три зображення поверхні сплаву Роуза (Розе), отримані у вторинних, відбитих та поглинутих електронах.



**Рис. 6.11.** Зображення поверхні сплаву Роуза у вторинних (а), відбитих (б) та поглинутих (в) електронах

#### 6.4. Особливості рентгеноспектрального мікроаналізу

Рентгеноспектральний мікроаналіз є локальним, тобто дозволяє якісно та кількісно аналізувати мікрооб'єкти розміром у декілька мкм<sup>3</sup>. Збудження рентгенівського випромінювання у взірці здійснюють за допомогою вузького сфокусованого пучка електронів, енергія яких визначає величину аналізованого об'єму. Глибину збудження характеристичного рентгенівського пучка

можна оцінити за допомогою формули Кастена (6.3), розглянутої вище. Умовою коректного аналізу є якісне приготування поверхні взірця, яка забезпечує мінімальну кількість або повну відсутність різноманітних мікродефектів поверхні, що виникають у результаті використання поліруючого матеріалу, шліфувальної маси, продуктів травлення поверхні тощо.

Зазвичай, у процесі приготування металевих взірців не виникає особливих труднощів. Взірці для рентгеноспектрального мікроаналізу можна приготувати за допомогою звичних металографічних методів шліфування та полірування, які використовують у технології виготовлення кремнієвих пластин. Для запобігання сильному перегріванню взірця застосовують мокрий спосіб шліфування. Полірують взірці винятково механічним способом, оскільки хімічне полірування може бути причиною збагачення чи збіднення поверхні компонентами поліруючого реагента. Для того, щоби відшукати локальну ділянку взірця, яку необхідно дослідити за допомогою рентгеноспектрального мікроаналізу, слід одразу ж після полірування позначити цю ділянку за допомогою хімічно стійкого лаку та злегка підтравити взірець.

У результаті шліфування та полірування утворюється механічно оброблена поверхня взірця, яка не впливає на результати аналізу. Взірці, призначені для дослідження топографії за допомогою вторинних або відбитих електронів, за умови достатньої їхньої провідності не вимагають спеціального приготування. В деяких випадках для підвищення провідності необхідно нанести (напиленням) тонкий шар графіту, алюмінію чи міді, однак при цьому слід дотримуватися напівпровідникової чистоти процесу, зокрема всі розчини травлення повинні виготовлятися на основі деіонізованої води та хімреактивів кваліфікації ОСЧ.

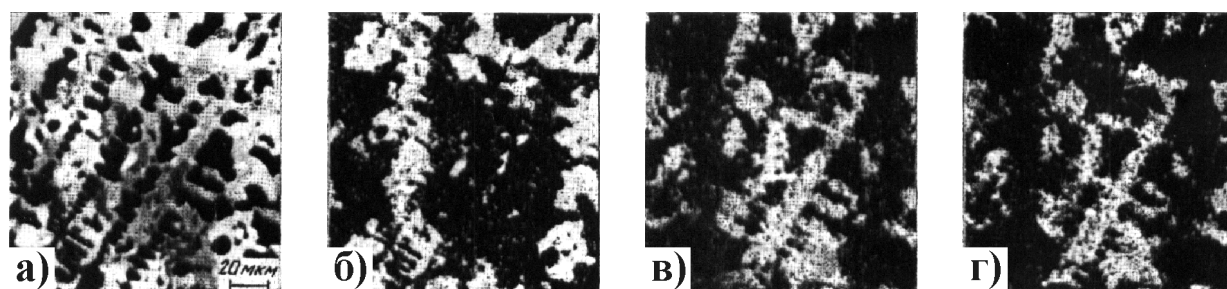
Аналіз хімічного складу взірця проводять у дві стадії. Насамперед здійснюють якісний аналіз, який полягає у визначенні кількості та типу елементів у заданій ділянці взірця. Друга стадія – кількісний аналіз із визначенням концентрацій цих елементів. Якщо взірець має декілька фаз, хімічний склад яких невідомий, то виконують кількісний аналіз кожної окремої фази. Обидві стадії аналізу передбачають дослідження лінійного чи поверхневого розподілу елементів. Такий аналіз можна бути якісним, напівкількісним чи кількісним за умови неперервного або дискретного режимів вимірювання. Для визначення розподілу елементів уздовж заданої лінії зазвичай застосовують такі методи дослідження, як електронний лінійний аналіз, неперервний механічний лінійний аналіз та дискретний механічний лінійний аналіз шляхом співставлення результатів точкових вимірювань.

Електронний лінійний аналіз полягає в лінійному переміщенні вздовж нерухомого взірця електронного зонда одночасно з відображенням на екрані приладу величини інтенсивності рентгенівського випромінювання досліджуваного елемента, як функції просторових координат, тобто сканування взірця та розгортка зображення на екрані здійснюються синхронно. Недоліками електронного лінійного аналізу є обмежена величина сканованої ділянки поверхні (приблизно  $0,5 \times 0,5$  мм) та невиконання умов Роуланда внаслідок відхилення електронного пучка від нормального положення. В результаті

цього інтенсивність рентгенівського випромінювання зменшується, що можна інтерпретувати як зменшення концентрації елемента.

Неперервний механічний лінійний аналіз здійснюють шляхом переміщення взірця вздовж заданої траєкторії відносно нерухомого електронного пучка. За допомогою самописця реєструють інтенсивність рентгенівського випромінювання досліджуваного елемента, як функцію положення точки на траєкторії. Швидкість руху взірця задають у межах від 1 до 500 мкм/хв, що дозволяє вибрати оптимальний варіант для будь-якого дослідження. Отримані таким чином лінійні профілі корелюють за допомогою розподілу густини струму вздовж заданої траєкторії взірця. Для співставлення окремих діаграм також враховують розподіл густини струму в заданій ділянці взірця. Оскільки інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання залежить від концентрації елемента, то діаграма якісно відтворює зміну концентрації аналізованого елемента. Використовуючи відповідні еталони, завжди можна задати масштаб концентрації, що дозволяє напівкількісно оцінити її зміну. В сучасних комп'ютеризованих мікрозондах лінійний аналіз виконується дискретно шляхом покрокового сканування з автоматичним реєструванням результату.

Найчастіше застосовують метод аналізу розподілу елементів на площині, який полягає в отриманні сканованого (растрового) зображення. Таке зображення дає швидко якісну картину розподілу елементів. За допомогою відхиляючих котушок електронний зонд сканує вибрану ділянку прямокутної форми на поверхні взірця. Характеристичне рентгенівське випромінювання, яке збуджується в процесі сканування взірця, розділяють та реєструють за допомогою спектрометра та детектора, після чого підсилюють і подають на сітку кінескопа екрана відображення. Промінь кінескопа переміщується синхронно з електронним пучком на поверхні взірця. В результаті цього на екрані кінескопа виникає зображення світлих та темних ділянок, де густина точок є мірою концентрації досліджуваного елемента. Рис. 6.12 демонструє растрове зображення сплаву Ni-In, легованого рідкісноземельними елементами самарію і гольмію, отримане за допомогою відбитих електронів та рентгенівського випромінювання. Цей сплав тривалий час використовували в якості колекторного сплаву височастотних германієвих р-n-p транзисторів.



**Рис. 6.12.** Зображення сплаву Ni-In, легованого рідкісноземельними елементами Sm і Ho, отримане за допомогою відбитих електронів (а) та рентгенівських випромінювань HoL $\alpha$  (б), SmL $\alpha$  (в) та InL $\alpha$  (г)

Принцип кількісного рентгеноспектрального мікроаналізу полягає в тому, що інтенсивність збудженого електронним пучком характеристичного рентгенівського випромінювання елементів в аналізованій ділянці є мірою їхньої концентрації. Для визначення масових концентрацій  $c'_i$  елементів взірця Кастен запропонував порівнювати інтенсивність  $\Gamma'_i$  емітованого взірцем характеристичного рентгенівського випромінювання  $i$ -го елемента з відповідною еталонною інтенсивністю  $I_i$  чистого елемента, отриманою за ідентичних умов експерименту. Тоді відношення

$$k_i = \Gamma'_i / I_i \quad (6.11)$$

є мірою концентрації  $i$ -го елемента в досліджуваному взірці. Для визначення інтенсивностей, що входять у формулу (6.11), необхідно вимірювати інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання аналізованих ліній  $i$ -го елемента взірця  $(\Gamma'_L)_i$  та інтенсивність стандартного, еталонного взірця  $(I_L)_i$ , а також інтенсивність гальмівного випромінювання в інтервалі аналізованих ліній для взірця  $(\Gamma'_U)_i$  та еталона  $(I_U)_i$ . В цьому випадку інтенсивності визначаються за формулами:

$$\Gamma'_i = (\Gamma'_L)_i - (\Gamma'_U)_i \quad \text{та} \quad I_i = (I_L)_i - (I_U)_i \quad (6.12)$$

Відношення інтенсивностей  $k_i$  у першому наближенні можна вважати рівним відношенню концентрацій  $i$ -го елемента в досліджуваному взірці та еталоні:

$$c'_i / c_i \approx k_i. \quad (6.13)$$

У більшості випадків похибка такого оцінювання є значною, тому для точнішого визначення відношення концентрацій  $c'_i / c_i$  слід враховувати:

- різницю гальмівних шляхів падаючих електронів та різницю в коефіцієнтах відбиття взірця та еталона (поправка на атомний номер);
- різницю в коефіцієнтах поглинання первинного характеристичного випромінювання, збудженого електронним пучком у взірці та еталоні (поправка на поглинання);
- вторинне флуоресцентне збудження характеристичного рентгенівського випромінювання досліджуваного елемента характеристичним випромінюванням інших елементів, які містяться в аналізованому об'ємі взірця (поправка на додаткове флуоресцентне збудження).

Врахування поправок у вигляді коефіцієнтів дає значення концентрації  $c'_i$  в другому наближенні:

$$c'_i = c_i \cdot k_i \cdot (K_Z)_i \cdot (K_A)_i \cdot (K_F)_i. \quad (6.14)$$

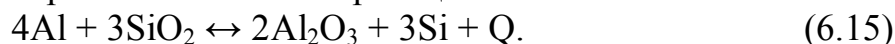
Поправочні коефіцієнти  $(K_Z)_i$ ,  $(K_A)_i$ ,  $(K_F)_i$  в свою чергу є функціями концентрації  $c'_i$ , тому їх визначити безпосередньо важко, в зв'язку з чим для розрахунку цих коефіцієнтів використовують ітераційні методи.

## 6.5. Дослідження алюмінієвої металізації структур ВІС методом рентгеноелектронної спектроскопії

Як відомо, корозія тонкоплівкової металізації інтегральних схем (ІС) носить електрохімічний характер і відбувається локально на її поверхні внаслідок утворення різноманітних електролітів через натікання водяної пари

в підкорпусний об'єм ІС та розчинення іонних забруднень.

Проведені дослідження показали, що корозійні руйнування структур великих інтегральних схем (ВІС) починаються на межі тонкоплівкової алюмінієвої металізації з діоксидом кремнію та поблизу її контактів до легованого кремнію. Руйнування тонкоплівкової алюмінієвої металізації значно прискорюється внаслідок того, що алюміній взаємодіє з діоксидом кремнію під час термооброблення за такою реакцією:



При цьому виділяється значна кількість тепла Q. Локальне підвищення температури на певних ділянках структури ВІС викликає процес розчинення відновленого кремнію та частини оксиду алюмінію в тонкоплівковій алюмінієвій металізації, а також призводить до підвищення в ній термічних напружень. Попадання вологи в таку ділянку призводить до розвитку корозійного руйнування напружених частин тонкої плівки алюмінію, а в результаті також всієї затворної системи структур К-МОН ВІС. Крім того, корозійному руйнуванню сприяють хлорид-іони, які завжди містяться в підзатворному оксиді кремнію, оскільки останній формується шляхом хлорного оксидування.

Зближення електродних потенціалів катодних і анодних зон, збільшення суми катодної та анодної поляризованості між вказаними зонами призводить до збільшення часу руйнування тонкоплівкової алюмінієвої металізації, яка стає анодом у корозійній схемі.

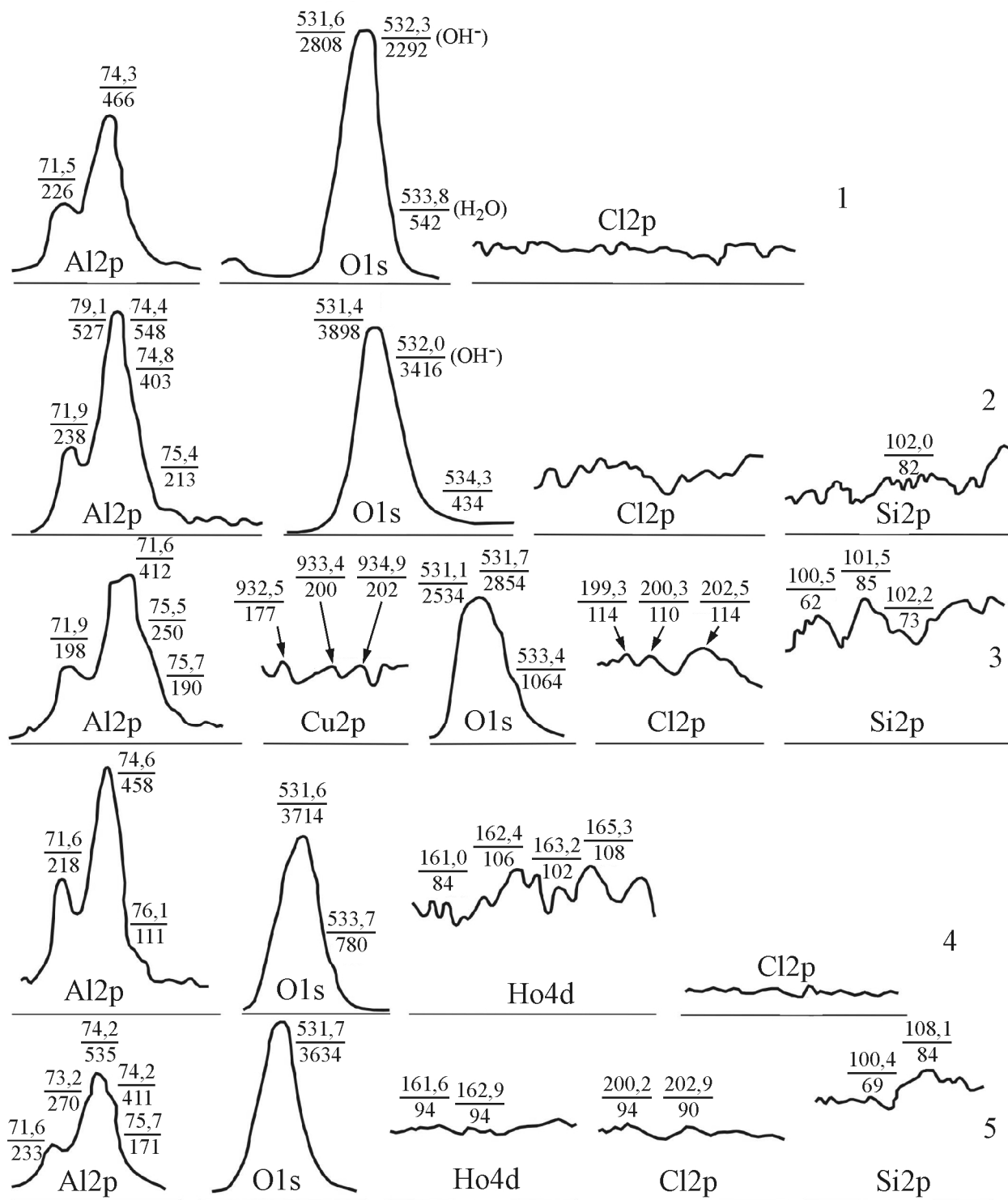
Легування алюмінію як катіоноактивними, так і аніоноактивними домішками є ефективним засобом зміни стаціонарних електродних потенціалів. Так, легування алюмінію гольмієм (до 1% за масою), міддю (~0,8%), кремнієм (~1,55%) зміщує стаціонарний електродний потенціал алюмінію в діапазон більш позитивних значень. Зміна потенціалу алюмінію для розглянутих легуючих домішок становить 0,37, 0,31 і 0,24 В відповідно. Найбільше зближення потенціалів алюмінієвої металізації та тонкоплівкового затвора МОН ВІС досягається шляхом введення в тонкі плівки алюмінію рідкісноземельних металів: лантану, гольмію, ітрію тощо. Підвищення вмісту міді до 6% не дає можливості досягти стаціонарного потенціалу для сплаву Al + 1%Ni.

Зміну стаціонарного електродного потенціалу алюмінію катіоноактивними чи аніоноактивними домішками металів можна пояснити як кращою

**Таблиця 6.2.** Характеристика пасивації алюмінієвих сплавів

№ п/п.	Матеріал плівки	Коефіцієнт заломлення	Товщина оксидної плівки (пасивація)
1	Чистий алюміній	1,64 ÷ 1,7	40 ÷ 45
2	Al + 1%Si	2,58 ÷ 2,65	55 ÷ 65
3	Al + 1,5%Si + 4%Cu	1,56 ÷ 1,65	60 ÷ 70
4	Al + 1%Ni	1,7 ÷ 1,75	75 ÷ 80
5	Al + 1%Si + 1%Ni	1,67 ÷ 1,72	70 ÷ 77

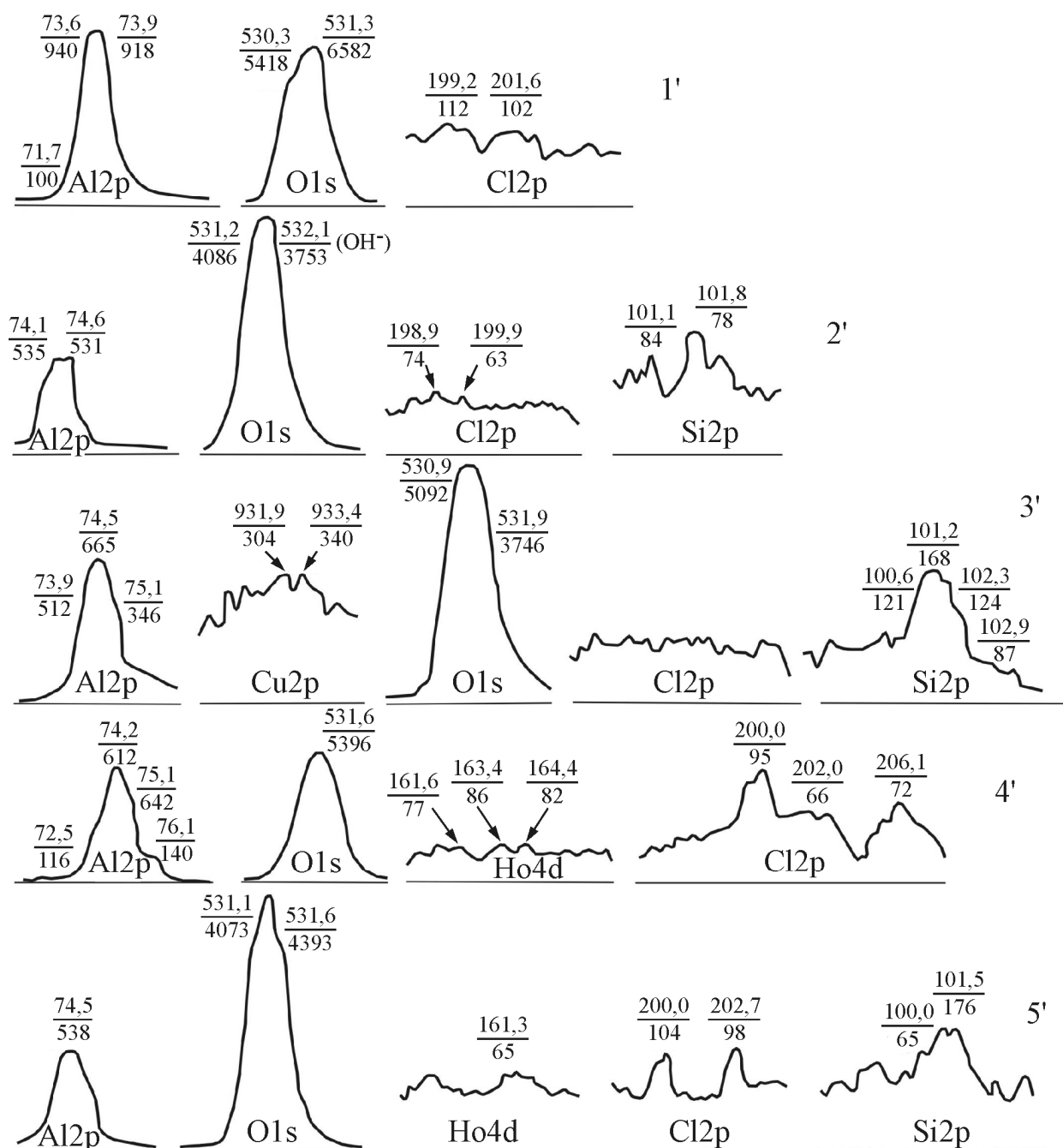
пасивацією сплавів (табл. 6.2), так і здатністю оксидів рідкісноземельних металів зв'язувати хлорид-іони у важкорозчинні сполуки типу РЗМ-О-Сl. Останнє підтверджується дослідженнями поверхні плівок чистого алюмінію, сплавів Al + 1%Ho та Al + 1%Si + 0,8%Ho методом рентгеноелектронної спектроскопії (рис. 6.13).



**Рис. 6.13.** Рентгеноелектронні спектри тонких плівок Al та його сплавів (після напилення): 1) Al; 2) Al + 1%Si; 3) Al + 1,5%Si + 4%Cu; 4) Al + 1%Ho; 5) Al + 1%Si + 0,8%Ho

Плівки Al і Al + 1%Ho формували шляхом магнетронного розпилення на устаткуванні "Ораторія-5" на тестових окислених кремнієвих пластинах. На рентгеноелектронних спектрах цих плівок не виявлені піки, які відповідають енергетичним рівням 2p, характерним для хлору (рис. 6.13, криві 1, 4).

Після витримування цих тестових взірців з напиленими плівками Al, Al + 1%Ho, Al + 1%Si + 0,8%Ho та Al + 1,5%Si + 4%Cu в 3% розчині NaCl в інтервалі потенціалів  $0,6 \div 0,8$  В упродовж 10 хвилин на рентгеноелектронних спектрах (рис. 6.14, криві 1', 2', 3', 4', 5' відповідно) стають помітні рівні 2p, які пов'язані з наявністю хлору на поверхні плівок, причому у



**Рис. 6.14.** Рентгеноелектронні спектри тонких плівок Al та його сплавів після оброблення в 3% розчині NaCl: 1) Al; 2) Al + 1%Si; 3) Al + 1,5%Si + 4%Cu; 4) Al + 1%Ho; 5) Al + 1%Si + 0,8%Ho



випадку плівок Al + 1%Ho виявлено максимальне збільшення концентрації хлорид-іонів на поверхні (рис. 6.14, криві 4').

Для плівок сплавів Al + 1,5%Si + 4%Cu підвищення концентрації хлорид-іонів не виявлено. Це можна пояснити як збільшенням товщини оксиду на цих плівках, так і утворенням на їхній поверхні легкокорозивних сполук.

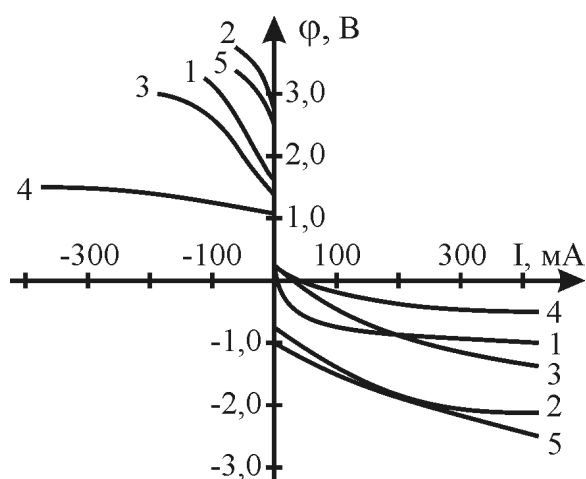
Після оброблення в 3% розчині NaCl на рентгеноелектронних спектрах зникають піки, характерні для Al, внаслідок його переходу в оксидний стан. Відбувається збагачення поверхні сплаву Al + 1,5%Si + 4%Cu міддю. Її концентрація підвищується майже на 15%. В сплавах алюмінію, що містить Ho, навпаки, відбувається зниження концентрації гольмію на поверхні. В сплаві Al + 1%Ho це зниження відбувається на 20%, а в сплаві Al + 1%Si + 0,8%Ho – більш, ніж вдвічі (на 50%).

У кремнійвмісних сплавах алюмінію після оброблення в 3% розчині NaCl зростає концентрація Si на поверхні плівок, зокрема для плівок Al + 1%Si, Al + 1,5%Si + 4%Cu в  $2,0 \div 2,3$  рази, для плівок Al + 1%Si + 0,8%Ho тільки на 10%, а для плівок Al + 1%Ho таке зростання концентрації взагалі відсутнє.

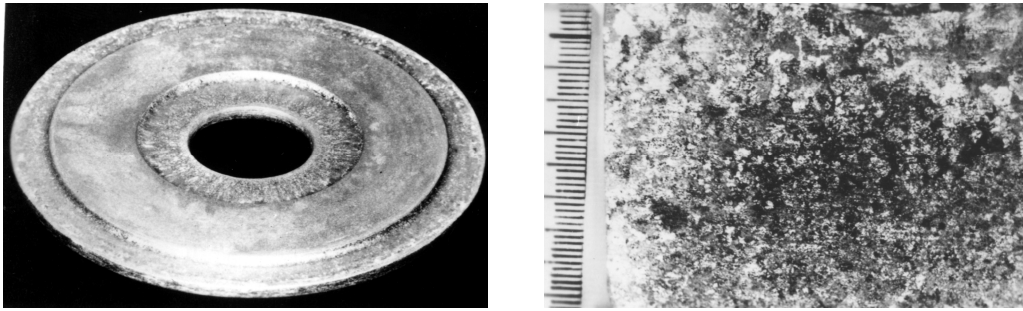
Здатність плівок Al + 1%Ho і Al + 1%Si + 1%Ho утворювати на поверхні оксидні шари більшої товщини, ніж на інших плівках сплавів алюмінію, а також важкорозчинні гідрохлориди як гольмію, так і інших рідкісноземельних металів, призводить до того, що в 3% розчині NaCl плівки Al + 1%Ho і Al + 1%Si + 1%Ho мають найвищі діапазони пасивації (рис. 6.15, криві 2 та 5), які становлять 2,4 та 2,9 В відповідно. Введення в плівку алюмінію 1%Si знижує діапазон пасивації з 1,6 до 1,4 В. Найнижчий діапазон пасивації характерний для плівок сплаву Al + 1,5%Si + 4%Cu і становить лише 1,1 В.

Для тонких плівок алюмінію анодна поляризованість змінювалась у діапазоні значень  $10,5 \div 12,5$  Ом. Введення в плівку алюмінію 1%Si зменшує анодну поляризованість сплаву до  $9 \div 10$  Ом. Введення 1%Ho збільшує анодну поляризованість сплаву Al + 1%Ho до величини  $12 \div 15$  Ом. Найменша анодна поляризованість  $0,25 \div 0,5$  Ом характерна для сплаву Al + 1,5%Si + 4%Cu. Для сплаву Al + 1%Si + 1%Ho анодна поляризованість була найвища і становила  $16 \div 17$  Ом. Структура і мішень зі сплаву Al + 1%Si + 1%Ho продемонстровані на рис. 6.16.

Корозійні випробування МОН ВІС серій KP580 і K564 з однаковими



**Рис. 6.15.** Потенціодинамічні криві, отримані для тонких плівок Al та його сплавів в 3% розчині NaCl: 1) Al; 2) Al + 1%Ho; 3) Al + 1%Si; 4) Al + 1,5%Si + 4%Cu; 5) Al + 1%Si + 1%Ho



**Рис. 6.16.** Мішень з алюмінієвого сплаву  $Al + 1\%Si + 1\%Ho$  для магнетронного розпилення (а) та структура сплаву (б)

площами катодних та анодних зон, тобто приладів, зібраних на однакових платах і розварених алюмінієвим та золотим мікродротами, показали, що зближення електродних потенціалів катодних і анодних зон зменшує швидкість корозійних руйнувань.

Початкові відмови МОН ВІС вказаних серій, розварених алюмінієвим мікродротом на позолочену плату з тонкоплівковою металізацією  $Al$  і  $Al + 1\%Si$ , випробовувані за температури  $308\text{ K}$  та відносної вологості  $95\%$ , наступають уже після 46 годин таких випробувань, а у разі тонкоплівкової металізації  $Al + 1,5\%Si + 4\%Cu$  за цей час відмов майже вдвічі більше, тобто приблизно  $40\%$  схем із вибірки 125 шт. Початкових відмов (до  $10\%$ ) приладів з тонкоплівковою металізацією сплавами  $Al + 1\%Ho$  і  $Al + 1\%Si + 1\%Ho$  після витримування їх в цих режимах є відповідно в 2,6 та 4,9 рази менше.

Відмова половини вибірки МОН ВІС з металізацією  $Al$  та  $Al + 1\%Si$ , розварених алюмінієвим мікродротом, настає вже після 568 годин випробувань у камері тепла 12КТВ за температури  $308\text{ K}$  та відносної вологості  $95\%$ , а у випадку металізації сплавом  $Al + 1,5\%Si + 4\%Cu$  – вже через 225 годин. Для відмови половини вибірки з металізацією сплавами  $Al + 1\%Ho$  і  $Al + 1\%Si + 1\%Ho$  необхідний час в 4,4 рази більший, ніж у випадку сплаву  $Al + 1,5\%Si + 4\%Cu$ . Тут слід зауважити, що всі типи мікросхем були зібрані в пластмасових корпусах.

Таким чином, можна зробити висновок, що введення в алюмінієві сплави рідкісноземельних металів типу гольмію, лантану, ітрію щонайменше на порядок підвищує корозійну стійкість алюмінієвої металізації структур ВІС. Крім того, технологія легування алюмінієвої металізації РЗМ ефективно розкислює контактні вікна та стабілізує питомий опір і ємність верхнього рівня розведення структур ВІС. Отримані результати ще раз підтверджують, що за допомогою рентгеноелектронної спектроскопії можна ефективно проводити електрофізичне діагностування корозійної стійкості структур ВІС.

#### **6.6. СЕМ дослідження багатошарових структур ВІС у відбитих електронах**

Скануюча електронна мікроскопія залишається основним діагностичним методом, який використовують майже на всіх етапах розроблення та виготовлення субмікронних структур ВІС. СЕМ дозволяє вимірювати

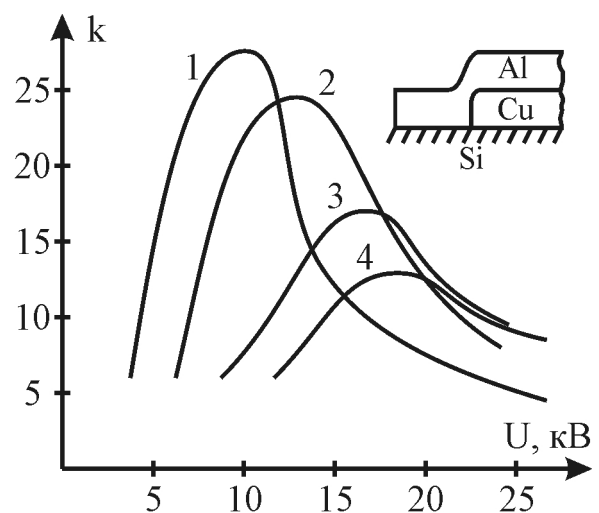
розміри поверхневих структур з точністю  $2 \cdot 10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-2}$  мкм, спостерігати топографічні та композиційні неоднорідності з просторовою роздільною здатністю до  $5 \cdot 10^{-2}$  мкм, визначати параметри і дефекти р-n-переходів з локальністю  $5 \cdot 10^{-2}$  мкм у межах глибин  $0,1 \div 2$  мкм. Основними різновидами методу СЕМ є електронна мікроскопія з реєструванням сигналів вторинних, відбитих, поглинутих електронів, катодолюмінісценції та рентгенівського випромінювання.

Інформаційна глибина СЕМ в режимі відбитих електронів (ВЕ), тобто відстань від поверхні в глибину об'єкта, для якої ще можливе формування зображення, залежить від мінімальної величини спостережуваного контрасту, від максимальної глибини виходу ВЕ та від різниці коефіцієнтів відбиття електронів від елементів структури взірця. Ця величина за типових умов роботи СЕМ має значення  $0,1 \div 10$  мкм, що дозволяє використовувати СЕМ для діагностування багаторівневих та тривимірних структур ВІС.

В експерименті досліджували тестові структури-пластини кремнію з нанесеними на них шляхом термоіонного напилення шарами міді товщиною  $0,05 \div 0,2$  мкм, які зверху були покриті тонким ( $0,1 \div 0,4$  мкм) шаром алюмінію. Така конфігурації (вставки на рис. 6.17-6.18,) дали можливість усунути вплив межі між двома ділянками структури. Величина контрасту вимірювалась як різниця сигналів між ділянками, покритим тільки алюмінієм і ділянками з проміжним шаром Cu.

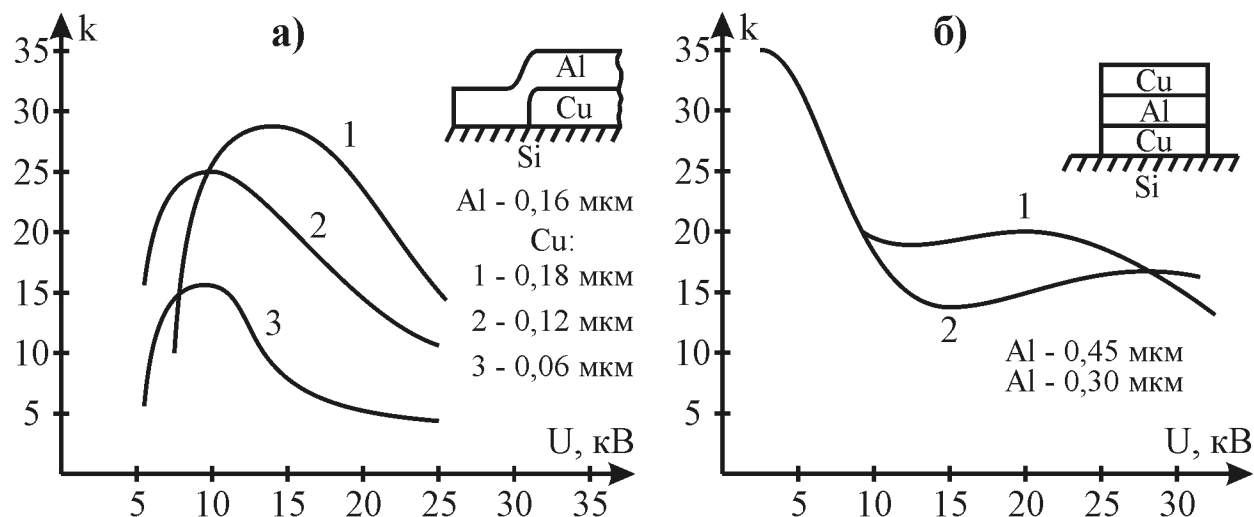
Результати дослідження контрасту цих тестових структур як функції прискорюючої напруги, тобто енергії електронів  $E_0$  зондуєчого пучка, наведені на рис. 6.17-6.18. Можна помітити, що залежність величини контрасту  $k$  від прискорюючої напруги містить чітко виражений максимум, положення якого залежить як від товщини кожного шару, так і від глибини його залягання. Крім того, збільшення товщини верхньої плівки призводить до зміщення кривих у бік вищих енергій одночасно з їхнім розширенням.

Помітний контраст проявляється практично для одних і тих же значень прискорюючої напруги незалежно від товщини підшару міді (рис. 6.18, а), а положення максимуму кривих визначається, здебільшого, товщиною верхнього алюмінієвого шару (рис. 6.17). Всі криві мають чітко виражений максимум, положення якого залежить від параметрів як шару Al, так і шару Cu на кремнієвій підкладці, а контраст від глибших шарів Cu може бути більшим за величиною, ніж для тих шарів, що залягають ближче до поверхні.

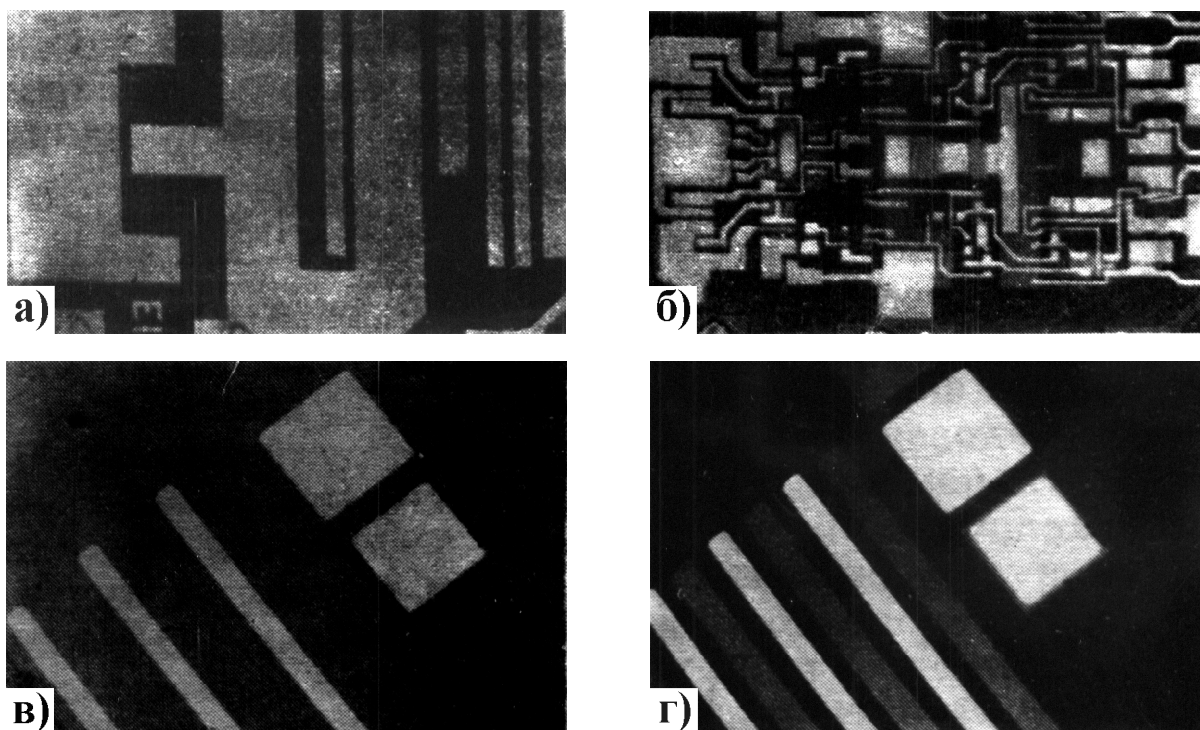


**Рис. 6.17.** Залежність контрасту зображення вмонтованого шару від прискорюючої напруги для різних товщин Al: 1) 0,1 мкм; 2) 0,2 мкм; 3) 0,3 мкм; 4) 0,37 мкм. Товщина шару Cu – 0,15 мкм

Дослідження багатошарової структури Cu-Al-Cu-Si (рис. 6.18, б) показує, що більш заглиблений шар міді також дає контраст у чітко визначеному інтервалі енергій пучка, а також те, що за сигналом ВЕ принципово можливо визначити параметри тих шарів багатошарових структур ВІС, які залягають нижче та які використовують в багаторівневому розведенні. Наприклад, з



**Рис. 6.18.** Залежність контрасту зображення вмонтованого шару від прискорюючої напруги для різних товщин Cu (а) і для багатошарової структури Cu-Al-Cu (б)



**Рис. 6.19.** Зображення кремнієвої пластини з ділянками різної глибини іонного легування іонами фосфору та бору, отримані з прискорюючими напругами 6 (а) та 15 кеВ (б). Зображення фрагмента структури ВІС з дворівневою металізацією, отримане з прискорюючою напругою 10 (в) та 25 кеВ (г)

рис. 6.18, а, використовуючи калібровані залежності контрасту  $k$  від прискорюючої напруги  $U$ , можна оцінити товщину захованого мідного шару.

Рис. 6.19, а, б демонструє приклади візуалізації глибоко захованих шарів субмікронних структур ВІС методом варіації прискорюючої напруги СЕМ та фільтрації ВЕ за енергією. На цих рисунках видно диференціацію мікроструктури ВІС для різних глибин імплантації домішок.

### **6.7. Скануюча електронно-акустична мікроскопія та її застосування для електрофізичного діагностування субмікронних структур ВІС**

Скануюча електронно-акустична мікроскопія (СЕАМ) – новий метод візуалізації теплових неоднорідностей і дефектів у матеріалах, реалізований на основі техніки СЕМ. Метод дозволяє здійснювати неруйнівну безконтактну діагностику поверхні та приповерхневих шарів різноманітних матеріалів з роздільною здатністю до 0,5 мкм.

Дедалі частіше для контролю якості сучасних мікроелектронних структур необхідна інформація щодо зміни теплових та пружних властивостей мікрооб'єктів. Це пов'язано з тим, що напівпровідникові матеріали часто містять неоднорідності та дефекти, властивості яких можуть сильно змінюватись. Зокрема, може змінюватися електрична або оптична активність дефектів, що унеможлиблює їх виявлення іншими діагностичними методами. Такі дефекти можуть проявлятися у вигляді як теплових неоднорідностей, так і механічних напруг між шарами різних фаз. Крім того, в напівпровідникових пластинах після ряду технологічних операцій формування структур чи гетероструктур, крім згаданих теплових неоднорідностей, існують заховані під металізацією або міжшаровим діелектриком дифузійні чи імплантовані ділянки, активні елементи субмікронних структур, полікристалічні та епітаксійні шари, контакти і металізовані поверхні. Всі ці ділянки та контакти між ними, які також є тепловими неоднорідностями, зазвичай розташовані під поверхнею і містять різноманітні дефекти адгезії та структури.

Потенціально високі можливості для вирішення питань візуалізації теплових мікронеоднорідностей та їхньої діагностики має розроблений нещодавно метод СЕАМ, реалізований на основі існуючої техніки СЕМ. Розглянемо фізичні та схематичні основи цього методу.

Скануючий поверхню об'єкта сфокусований електронний пучок модулюють за інтенсивністю в діапазоні частот  $0,01 \div 10$  МГц. Періодичне нагрівання локальної зони поблизу поверхні взірця, яке виникає в зв'язку з поглинанням енергії електронів, є джерелом теплових хвиль, що поширюються вглиб структури та експоненційно затухають. Довжина  $\lambda_T$  такої теплової хвилі в ефективній тепловій зоні описується формулою:

$$\lambda_T = 2\pi \cdot d\tau = 2\pi \cdot \left(\frac{2 \cdot k}{\rho \cdot c \cdot \omega}\right)^{1/2}, \quad (6.16)$$

де  $k$  – теплопровідність,  $\rho$  – густина,  $c$  – теплоємність,  $\omega = 2\pi \cdot \nu$  – частота модулювання електронного пучка.

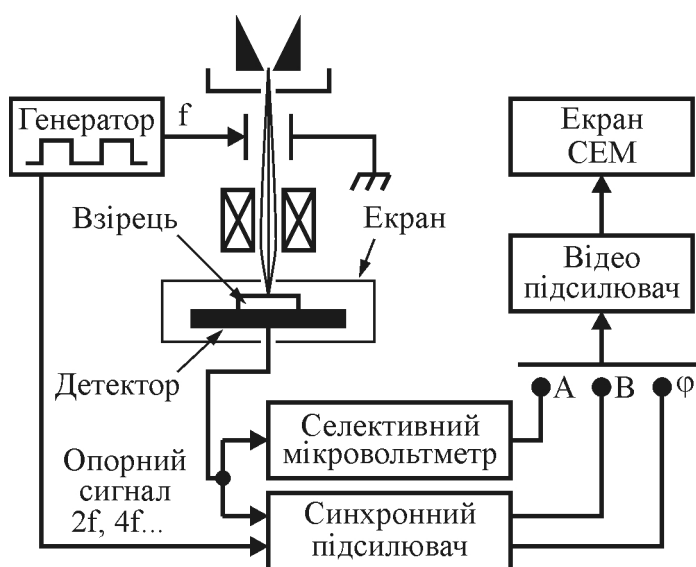
Теплові хвилі можуть відбиватися та розсіюватися на теплових неоднорідностях і дефектах, створюючи, таким чином, умови для їхньої візуалізації. В наближеній одновимірній тепловій моделі  $dt$  визначає ефективний розмір приповерхневої зони, в якій відбувається розсіювання теплових хвиль. Тим самим величина  $dt$  визначає роздільну здатність методу. Реєстрування теплових хвиль може здійснюватись шляхом вимірювання за допомогою різноманітних методів локальної зміни температури поверхні. Інший спосіб детектування теплових хвиль полягає в реєструванні термоакустичного сигналу, який виникає в матеріалі з ненульовим коефіцієнтом термічного розширення за допомогою п'єзоелектричного перетворювача, що перебуває в акустичному контакті з об'єктом-структурою. Глибину візуалізації  $dt$  можна легко змінювати в широких межах зміною кутової частоти модуляції  $\omega$ . Характерні значення  $dt$  для деяких матеріалів структур ВІС подані в табл. 6.3.

**Таблиця 6.3.** Значення ефективної теплової зони для різних матеріалів

№ п/п	Матеріал	Al	Au	Si	SiO <sub>2</sub>	GaAs	SiN <sub>4</sub>
1	$dt$ при 100 кГц (мкм)	17,5	20,1	17,1	1,4	8,8	1,2
2	$dt$ при 1 МГц (мкм)	5,5	6,4	5,4	0,4	2,8	0,2

Особливістю методу СЕАМ є можливість його застосування для візуалізації локальних змін фізичних властивостей різноманітних матеріалів, оскільки вони в тій чи іншій мірі викликають зміну теплових та пружних характеристик об'єкта-взірця.

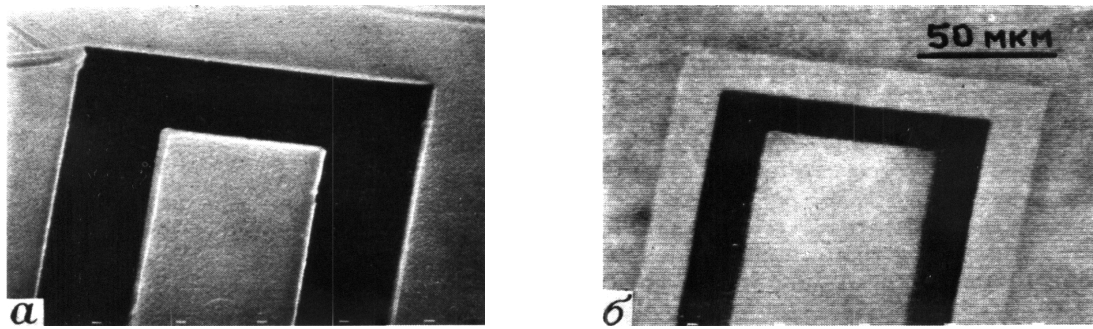
Розглянемо схему приймання та запису електронно-акустичного сигналу (ЕАС), зображення (ЕАЗ) та функціональну схему СЕАМ.



**Рис. 6.20.** Функціональна схема СЕАМ

Метод СЕАМ можна реалізувати з використанням будь-якого серійного СЕМ. Модуляцію інтенсивності електронного пучка здійснюють за допомогою ємнісного модулятора, який входить до складу сучасного СЕМ. Однак із цією метою також можна використовувати довільну конструкцію модулятора.

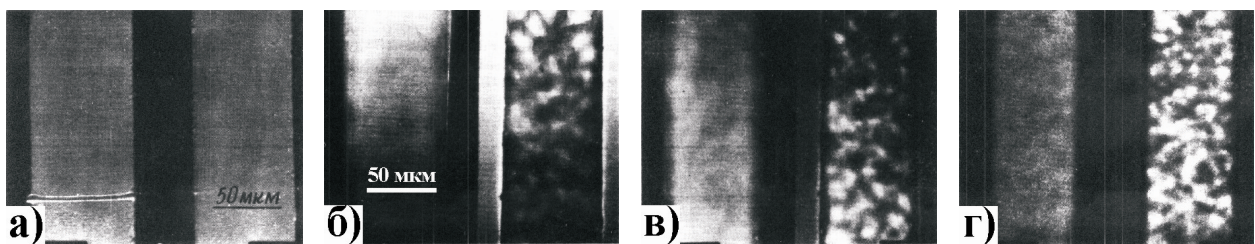
В якості детектора термоакустичного сигналу зазвичай використовують п'єзоелектричний перетворювач із ЦТС-кераміки у вигляді диска діаметром  $5 \div 10$  мм і товщиною



**Рис. 6.21.** Зображення фрагмента кремнієвого силового транзистора КТ803: а) у вторинних електронах; б) електронно-акустичне зображення SEAM на частоті  $f = 174$  кГц (рівень легування емітера  $10^{20}$  см $^{-3}$ , бази –  $10^{16}$  см $^{-3}$ , товщина Au-металізації 0,5 мкм)

0,2 ÷ 0,5 мм, який прикріплюють до нижнього боку вірця за допомогою тонкого шару клею чи легкоплавкого припою. Функціональна схема SEAM показана на рис. 6.20. Структура вірець-детектор розміщується в спеціальному екрані. Модулятор керується однополярними прямокутними імпульсами частотою до 10 МГц від задаючого генератора, при цьому вихід другого каналу використовується як опорна напруга синхронного підсилювача. Подаючи в опорний канал синхронного підсилювача парні гармоніки, тобто  $2f, 4f, \dots$ , отримуємо на екрані електронно-акустичне зображення.

Однією з переваг методу SEAM є його здатність виявляти електрично-активні зони в структурах ВІС без яких-небудь електричних контактів із цими зонами, як це має місце у вольтовому контрасті. В якості прикладу на рис. 6.21, б подано електронно-акустичне зображення елемента силового транзистора КТ803, яке проявляє високу контрастність легованих областей емітера, бази та металізації. Темна область відповідає переходу база-колектор. Для порівняння на рис. 6.21, а подано зображення вказаного фрагмента, отримане у вторинних електронах.



**Рис. 6.22.** Зображення дефектів в структурі Si-Au транзистора КТ803: а) у вторинних електронах; б) ЕАЗ (124 кГц); в) ЕАЗ (203 кГц); г) ЕАЗ (490 кГц)

Метод SEAM дозволяє також вирішити проблему візуалізації та контролю дефектності в інтерфейсі метал-напівпровідник-контакт. Характер зображення дефектів адгезії Au-металізації емітера цього ж кремнієвого транзистора демонструє рис. 6.22. Електрод бази має однорідний контраст, в

той час як емітерний контакт проявляє характерну зернисту структуру на електрично-акустичному зображенні. Це вказує на певну дефектність адгезії Si-Au та розпушеність емітерної області під впливом його теплового нагрівання. Таким чином, вказаний метод дослідження є дуже зручним інструментом дослідження електрокорозійної стійкості алюмінієвої металізації в субмікронних структурах ВІС.

### **6.8. СЕМ-діагностика кремнієвих структур ВІС у режимі наведеного струму**

Застосування СЕМ для аналізу неоднорідностей електрофізичних характеристик напівпровідникових матеріалів та структур допомагає вирішити завдання діагностування та керування технологічними процесами на атомно-молекулярному рівні. Для контролю генераційно-рекомбінаційних неоднорідностей напівпровідникових структур з р-n-переходом широко застосовують СЕМ у режимі наведеного струму (НС). При цьому вимірюється розподіл дифузійної довжини, часу життя та концентрації центрів рекомбінації. СЕМ у режимі наведеного струму можна використовувати для визначення розподілу напруженості електричного поля, зокрема у високовольтних приладах, які працюють у режимі лавинного помноження носіїв, у каналах МОН-транзисторів чи колекторних р-n-переходах.

Наведений струм, який збуджується електронним зарядом у заданій точці структури, пропорційний швидкості генерації електронно-діркових пар і зв'язаний із розподілом електричного поля вздовж шляху пробігу електронів і дірок. У сильних електричних полях, в режимі лавинного помноження наведений струм суттєво залежить від просторової неоднорідності електричного поля в об'ємі дрейфу носіїв заряду. Якщо час вільного пробігу носіїв заряду через взірець менший, ніж час їхнього життя, то рекомбінацію можна не враховувати. В кремнії в режимі лавинного помноження ця умова добре виконується.

Таким чином, вимірювання наведеного струму вздовж площини р-n-переходу або в напрямі перпендикулярному йому, наприклад, уздовж сколу планарної структури, в режимі лавинного помноження дає можливість контролювати однорідність розподілу електричного поля в локальних ділянках структур ВІС. Користуючись рівнянням Пуассона та експериментальною залежністю напруженості електричного поля від координати на сколі, можна оцінити флуктуації концентрації легуючої домішки на межі р-n-переходу, яка визначає неоднорідність структури.

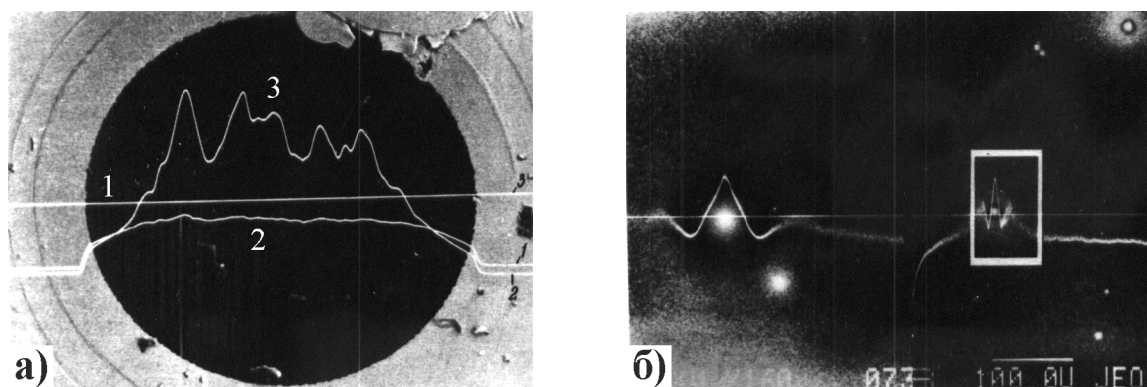
Для кількісного вимірювання та опрацювання розподілу наведеного струму використовувався СЕМ JSM-35, під'єднаний до ПК. Пакет прикладних програм дає можливість накопичувати в пам'яті залежності наведеного струму від координат на взірці та здійснювати їх математичне опрацювання з виводом результатів на екран.

Тестові структури (ТС) виготовлялись за планарною технологією і складались з високоомного кремнію р-типу провідності (КДБ-80 (100)) товщиною  $40 \div 50$  мкм та легованого шару з концентрацією р-домішок  $\approx 10^{16}$  см<sup>-3</sup> тов-



щиною  $6 \div 8$  мкм (кишеню), а також тонкого шару  $n^+$ -типу ( $\approx 1$  мкм), який формує  $p-n^+$ -перехід. В якості контакту до високоомного шару використовували сильнолеговану підкладку з утворенням ізотипного  $p-p^+$ -переходу. Під'єднання такої ТС до зовнішнього вимірювального кола здійснювалось за допомогою металевих алюмінієвих контактних площадок, сформованих на поверхні  $n^+$ -шару та підкладки  $p^+$ -шару.

Для дослідження розподілу електричного поля в об'ємі ТС формували сколи, перпендикулярні площині  $p-n^+$ -переходу. На рис. 6.23, а показано зображення тестової структури з накладеними розподілами наведеного струму сканованих через вікно в контактній площадці вздовж горизонтальної лінії площини  $p-n^+$ -переходу. Залежність 2 отримана при напрузі зміщення 10 В і за відсутності помноження, крива 3 – при напрузі 250 В у режимі лавинного помноження носіїв. Порівняння цих двох залежностей показує, що структура, яка однорідна при низькій напрузі зміщення стає суттєво неоднорідно в умовах лавинного помноження. Це може бути зумовлено малими флуктуаціями домішкової дози в легованому шарі  $p$ -типу провідності. Звідси випливає, що високовольтні прилади вимагають дуже високого рівня однорідності легування в активних ділянках структури з високим рівнем напруженості електричного поля, оскільки внаслідок експоненційної залежності між напруженістю поля та коефіцієнтом іонізації навіть малі флуктуації концентрації легуючої домішки та електричного поля призводять до відносно великих флуктуацій коефіцієнта іонізації та наведеного струму в режимі лавинного помноження.



**Рис. 6.23.** Використання СЕМ в режимі наведеного струму для діагностики структур ВІС сканованих через вікно в контактній площадці: а) розподіл наведеного струму на тлі зображення тестової структури (1, 2, 3 – напруги зміщення 0, 10 та 250 В відповідно); б) аналогічне зображення структури ВІС в ділянці мікроплазми

Ще однією особливістю досліджуваних структур, які працюють при високих напругах зміщення, є так звана мікроплазма (МП) яка виникає в ділянках з меншою, ніж у всієї структури, пробивною напругою. Режим наведеного струму є ефективним засобом виявленням таких ділянок у структурах ВІС. Відомо, що характеристики структур ВІС з МП, в тому числі

й шумові, є значно гіршими, ніж структури без МП. Це особливо важливо для дослідження структур з низьким шумом елементів ВІС.

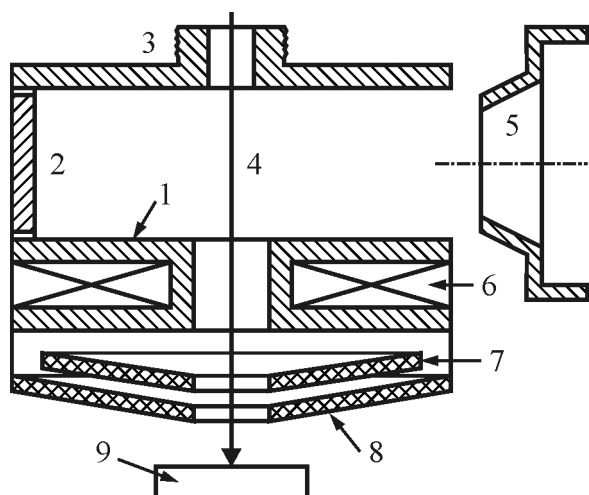
На рис. 6.23, б зображена структура ВІС у режимі наведеного струму сканована через вікно в контактній площадці. В деяких локальних ділянках спостерігаються аномально високі значення наведеного струму, які відповідають МП. На зображення структури накладено розподіли наведеного струму в цих ділянках. У правій частині фотографії зображення однієї з ділянок МП помічено рамкою.

Таким чином, кремнієві структури ВІС з р-n-переходами, які однорідні за умови низьких потужностей електричного поля, стають суттєво неоднорідними при високих напругах зміщення в режимі лавинного помноження. СЕМ у режимі наведеного струму є ефективним засобом контролю таких неоднорідностей для визначення шумових характеристик елементів та електрофізичним методом шумового діагностування структур ВІС.

### 6.9. Використання СЕМ у режимі потенціального контрасту

У зв'язку з інтенсивним розвитком ВІС особливої актуальності набуває завдання тестування структур ВІС за допомогою СЕМ у режимі потенціального контрасту. При цьому для забезпечення експресності вимірювань до систем детектування потенціального контрасту висувають підвищені вимоги щодо швидкодії та реєстрування сигналу.

Найчастіше застосовують системи з аксіальною (відносно електронного зонда) симетрією, які здійснюють реєстрування вторинних електронів та їх аналіз за енергією. До них належать колектори-аналізатори з планарними



**Рис. 6.24.** Конструкція колектора-енергоаналізатора СЕМ: 1) електрод-діафрагма; 2) відхиляючий електрод; 3) з'єднувальна пластина; 4) електронний зонд; 5) вхідне вікно колектора; 6) магнітна котушка; 7) витягуючий електрод; 8) модулятор; 9) взірець

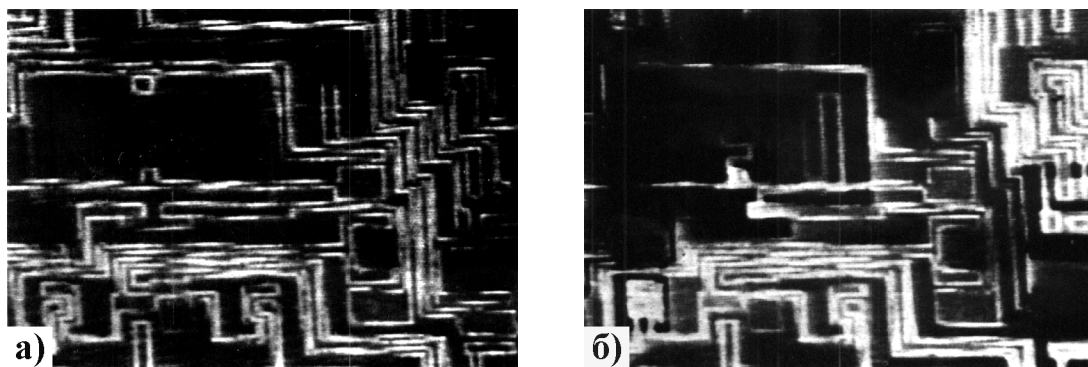
сітковими електродами, а також аналізатори з повздовжнім магнітним полем. Колектори із сітковими електродами розраховані на використання серійних СЕМ, однак мають значний недолік, а саме: низьку ефективність реєстрування вторинних електронів ( $\approx 25\%$ ), значний фон третинних електронів, вибитих із сіткових електронів, та недостатню лінійність в діапазоні вимірювання позитивних потенціалів. Колектори з повздовжнім магнітним полем мають задовільні параметри, однак вимагають значної модернізації СЕМ, оскільки детектування вторинних електронів здійснюється над об'єктивною лінзою.

Отримання високих експлуатаційних характеристик без модернізації серійних СЕМ було реалізовано

в конструкції колектора, показаній на рис. 6.24. Аналізаторна частина складається з товстої аналізуючої діафрагми, суміщеної з магнітною котушкою, нижче якої розміщені витягуючий електрод та модулятор. Відхиляючий циліндричний електрод, на який подається від'ємне зміщення, з'єднує фільтруючу частину з елементом кріплення, який вмонтовується в полюсний наконечник об'єктивної лінзи СЕМ. Таким чином, від типу використаного СЕМ залежить тільки конструкція елемента кріплення та висота відхиляючого електрода.

Магнітне поле в такій системі виконує двояку роль – зменшує лінзові ефекти, розширюючи поле зору, та підвищує, в такий спосіб, ефективність системи, утримуючи низькоенергетичні вторинні електрони від захоплення аналізуючим електродом. Фільтрація вторинних електронів здійснюється тільки за нормальною складовою швидкості. Таким чином, поміщення електростатичної лінзи в магнітне поле сприяє створенню світлосильного високороздільного енергоаналізатора електронного потоку.

Величина магнітного поля підбиралась на основі пробного експерименту на СЕМ типу JSM-35CF і становила 17,5 Гс. При цьому збільшення ефективності детектування вторинних електронів сягало величини  $38 \div 42\%$  при 1 кВ та  $82 \div 98\%$  при 20 кВ порогової напруги мікроскопа.



**Рис. 6.25.** Топографія (а) та потенціальний контраст (б) рельєфу мікросхеми операційного підсилювача серії 140УД6

Ефективність відображення потенціального (вольтового) контрасту демонструє рис. 6.25, на якому зображено фрагмент кристала операційного прецизійного підсилювача серії 140УД6. В робочому режимі підсилювача можна чітко розділити топографічне зображення (рис. 6.25, а) та потенціальний контраст (рис. 6.25, б). За робочих напруг живлення на мікросхемі, які становлять  $\pm 20$  В, спотворення лінійності та помилки зображення не перевищували 3%.

Таким чином, описаний колектор-енергоаналізатор може бути реалізований в електронно-зондових тестерах, створених на базі СЕМ для безконтактного вимірювання потенціалів для функціонального контролю-діагностики спроектованої топології з роздільною здатністю  $0,5 \div 0,6$  мкм.

## 6.10. Відбивна електронна мікроскопія для вивчення структури і мікроморфології атомарно-чистої поверхні кремнію

Розвиток технології молекулярно-променевої епітаксії вимагає отримання атомарно-чистих поверхонь напівпровідникових пластин, визначення природи надструктурних перебудов, в'яснення механізмів дії адсорбованих атомів на чистій поверхні та їхньої взаємодії зі стоками, керування мікроморфологією поверхні. Для вирішення таких проблем необхідно розвивати нові методи дослідження поверхні. Власне з цією метою в НДІ мікроприладів та НВО "Сатурн" (м. Київ) була розроблена система надвисоковакуумної відбивної електронної мікроскопії (НВВ ВЕМ), яка використовувалась для вивчення процесів, що відбуваються на атомарно-чистій поверхні кремнію і арсеніду галію під час сублімації та молекулярно-променевої епітаксії.

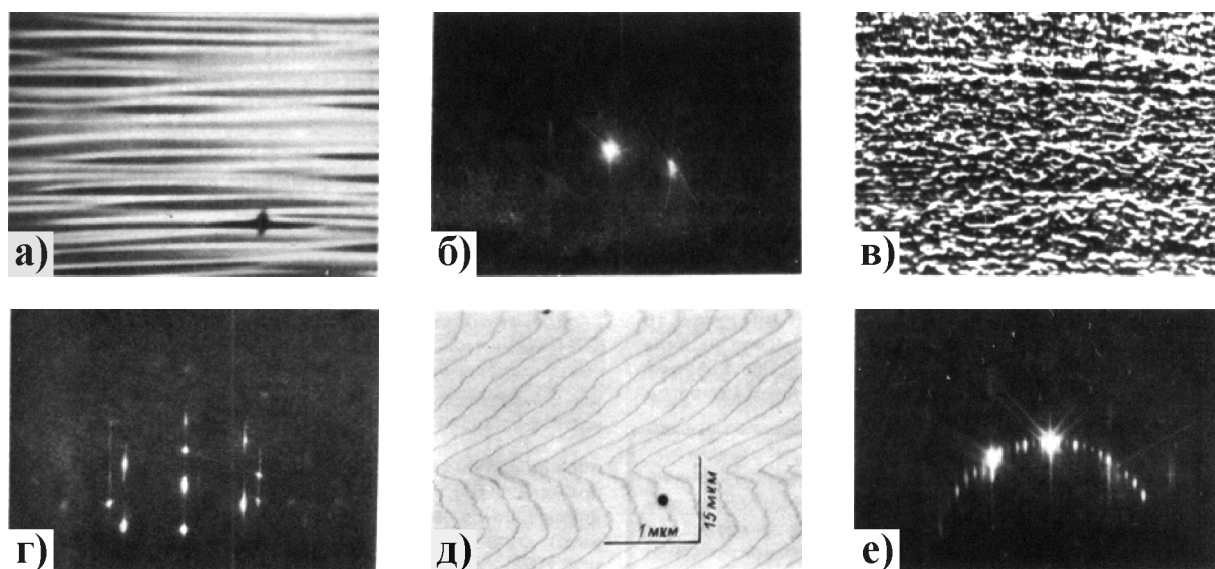
Метод НВВ ВЕМ володіє латеральною роздільною здатністю до 0,5 нм, достатньою для візуалізації окремих моноатомних сходинок і надструктурних доменів на чистій поверхні. Важливою особливістю цього методу є можливість проведення експериментів *in situ* (тобто безпосередньо під час процесу). Як і в трансмісійній електронній мікроскопії (ТЕМ), у ВЕМ для формування зображення використовують один або декілька дифрагованих електронних пучків, які попадають в апертурну діафрагму мікроскопа, розміщену на оптичній осі. На відміну від ТЕМ, у ВЕМ електронний пучок, сформований освітлювальною системою мікроскопа, за допомогою електромагнітних котушок відхиляється від оптичної осі мікроскопа та падає на поверхню кристала під кутом  $\Theta$ . Малі значення кута  $\Theta$  ( $10^{-3} \div 10^{-2}$  рад) забезпечують невеликі значення аналізованих товщин приповерхневих ділянок структур ВІС ( $1 \div 10$  міжатомних відстаней) і, як наслідок, – високу чутливість ВЕМ до структури приповерхневого шару. Завдяки цьому збільшення в напрямі падіння електронного пучка менше, ніж збільшення в напрямі, перпендикулярному пучку приблизно в  $20 \div 30$  разів. Через різницю у збільшенні, отримані зображення стиснуті в напрямі падіння електронного пучка. Завдяки високій чутливості методу ВЕМ до структури приповерхневих шарів контраст реальної поверхні визначається, здебільшого, плівкою природного оксиду та внесеними хімічним обробленням забрудненнями.

Для вивчення кристалічної структури поверхні підкладки Si або GaAs необхідно спочатку сформувати ці поверхні та зберегти їх атомарно-чистими в процесі спостереження. В методі ВЕМ це забезпечується шляхом створення надвисокого вакууму поблизу поверхні взірця за допомогою пристрою диференційного криогенного відкачування, вмонтованого в колону мікроскопа, цілодобового неперервного відкачування мікроскопа адсорбуючою помпою з безмасляною системою, а також встановленням додаткових азотних екранів.

Устаткування ВЕМ забезпечує: 1) нагрівання досліджуваного взірця пропусканням електричного струму через кристал; 2) обертання кристала в бреггівській та азимутальній площинах; 3) шлюзування взірця без порушення вакууму в самій колоні; 4) контрольоване напилення різних речовин на досліджувану поверхню з вольфрамових тиглів або методом сублімації; 5) вимірювання дифракційних пучків за допомогою детектора електронів; 6) аналіз складу газового середовища у вакуумній системі мікроскопа за

допомогою мас-спектрометра.

Для експериментів відбирались взірці кремнієвих пластин  $0,3 \times 1 \times 8$  мм, які після полірування піддавались термічному окисненню. Перед поміщенням у мікроскоп термічний оксид видалявся в плавиковій кислоті. На рис. 6.26, а показано зображення приготовленої в такий спосіб поверхні Si, а на рис. 6.26, б – рефлекси мікродифракції. Контраст зображення є тіньовим і зумовлений мікрорельєфом тонкої плівки природного оксиду  $\text{SiO}_x$ , висота якого становить  $1 \div 2$  нм, а характерний розмір у площині об'єкта –  $4 \div 5$  нм. Нагрівання кристала до  $900 \div 100$  °С в надвисокому вакуумі призводить до видалення природного оксиду і формування на поверхні кремнію шару епітаксійного карбїду кремнію SiC з розміром  $5 \div 6$  нм (рис. 6.26, в), що також проявляється додатковими рефлексами мікродифракції (рис. 6.26, г). За температури вище 1000 °С шар SiC сублімується (випаровується) з поверхні кремнію. За температури 1200 °С час видалення шару SiC не перевищує 30 с. При цьому на мікрозображенні взірця (рис. 6.26, д) помітні моноатомні сходинокки, а на дифракційній картині (рис. 6.26, е) – надструктурні рефлекси, які вказують на перебудову поверхні. Про повне очищення поверхні Si до атомарно-чистого стану свідчить відсутність додаткових дифракційних рефлексів. Аналогічна картина має місце і для атомарно-чистої поверхні GaAs.



**Рис. 6.26.** ВЕМ-зображення (а, в, д) та картини мікродифракції (б, г, е) послідовних стадій отримання атомарно-чистої поверхні Si: первинна пластина (а, б); вакуумний відпал за  $T = 950$  °С (в, г) та за  $T = 1250$  °С (д, е)

Таким чином, методом рентгеноелектронної спектроскопії вперше досліджено тонкоплівкову алюмінієву металізацію субмікронних структур ВІС та визначено оптимальний склад первинних алюмінієвих сплавів для забезпечення її високої корозійної стійкості. Також показано унікальні можливості СЕМ-діагностики в режимі вольтового контрасту для дослідження розподілу електричного потенціалу в структурах операційних підсилювачів і силових кристалів.

## Розділ 7. МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ ВТОРИННИХ ІОНІВ ТА ІОННИЙ МІКРОАНАЛІЗ

Бомбування поверхні твердого тіла іонами з енергією від декількох сотень електрон-вольт до 20 кеВ викликає ряд ефектів, пов'язаних з емісією частинок (рис. 7.1), які придатні для отримання інформації щодо стану поверхні твердого тіла. Більшість цих ефектів використовують у різноманітних аналітичних методах електрофізичного діагностування субмікронних структур ВІС:

– пружне розсіювання первинних іонів на поверхні (Ion Scattering Spectroscopy, ISS – спектроскопія розсіяних іонів, синонім: Low Energy Ion Spectroscopy, LETS);

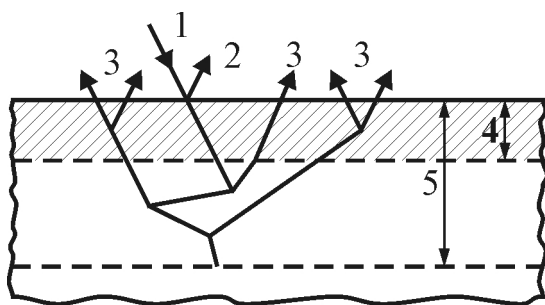
– індукована іонами Оже-електронна емісія (Ion Induced Auger Electron Spectroscopy, ІАЕС);

– індукована іонами емісія світла (Bombardment Induced Light Emission, BILE; Surface Composition by Analysis of Neutral and Ion Impact Radiation, SCANIR – аналіз складу поверхні нейтральним та іонним опроміненням);

– емісія нейтральних частинок (Sputtered Neutral Mass Spectrometry, SNMS – мас-спектрометрія розсіяних нейтральних частинок; Glow Discharge Mass Spectrometry, GDMS – мас-спектрометрія тліючого розряду);

– емісія вторинних іонів (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS – мас-спектрометрія вторинних іонів; Ion Probe Microanalysis, ІРМА – іонний мікросонд; синонім: Fast Atom Bombardment, FAB).

Загальним для всіх методів є те, що первинні іони фокусують у пучок, діаметром від 1 мкм до декількох міліметрів. Пружне розсіювання можна спостерігати для довільних значень енергії первинних іонів, однак якщо вона перевищує деякий поріг, який залежить як від речовини взірця, так і від типу вибраних первинних іонів і зазвичай становить  $0,1 \div 1,0$  кеВ, то таке іонне



**Рис. 7.1.** Процеси розпилення та емісії з поверхні твердого тіла. 1) первинні іони; 2) пружно відбиті первинні іони; 3) частинки, які вилетіли: вторинні електрони, нейтральні та збуджені атоми і молекули, вторинні іони; 4) інформаційна глибина; 5) глибина проникнення первинних іонів

бомбування поверхні твердого тіла викликає в ньому незворотні зміни або навіть є причиною його руйнування (розпилення). Явище пружного розсіювання використовують у методі зворотного резерфордівського розсіювання, який розглянуто в розділі 14. Емісія Оже-електронів, індукована іонами, практично не відрізняється від такої, що викликана первинними електронами та яка описана в розділі 9. Явище фото-емісії, викликаної іонами, та ефекти, пов'язані з нейтральними частинками, тепер перебувають у стадії інтенсивних досліджень.

Найпоширенішим методом аналізу елементного складу в субмікронній технології ВІС є мас-спектроскопія вто-

ринних іонів (МСВІ). МСВІ можна використовувати для дослідження різноманітних матеріалів: металів, скла, кераміки, сплавів, органічних металів тощо. Розглянемо теоретичні основи цього методу.

### **7.1. Основи мас-спектроскопії вторинних іонів**

Метод МСВІ базується на явищі розпилення (розпорошення) матеріалу взірця за допомогою первинних іонів із наступним аналізом (за масою) частинок, що покинули поверхню взірця. В процесі розпилення первинні іони, залежно від енергії, заряду та кута падіння на поверхню, а також густини та атомної маси речовини мішені, проникають (імплантуються) у взірець на різну глибину, де каскадами ударів передають свою енергію його частинкам. Якщо набута частинкою енергія перевищує енергію зв'язку цієї частинки з твердим тілом, а сама вона розташовується на поверхні або поблизу неї (в межах інформаційної глибини), то відбувається емісія деяких з цих частинок, тобто вихід їх за межі взірця.

Величина виходу вторинних іонів (частинок), яка чисельно рівна відношенню їх кількості до кількості первинних іонів, залежить як від маси та енергії первинних іонів, так і від хімічного складу взірця та геометрії експерименту. Теорія достатньо точно описує величину виходу для довільних пар на кшталт первинний іон – хімічно проста речовина, однак у випадку змішаного хімічного складу взірця загальної теорії механізмів емісії немає, є лишень окремі моделі, які описують вибрані аспекти процесу розпилення.

Діапазон значень величин виходу охоплює сім порядків, однак для іонів середньої маси з енергією декілька кеВ, які найчастіше застосовуються для вивчення профілів розподілу домішки за глибиною, характерне значення величини виходу становить від 0,5 до 20. Зі збільшенням енергії первинного іона величина виходу спочатку зростає, сягаючи максимуму, а далі суттєво зменшується і для більшості речовин, у випадку легких первинних іонів з енергією декілька МеВ, має значення приблизно  $10^{-3}$ .

Для ряду сплавів та сполук процес розпилення (емісії) окремих складових елементів має вибірковий характер, що є причиною зміни хімічного складу поверхні. Крім того, кристалічні взірці, зокрема металеві, які в результаті бомбування іонами не стають аморфними, можуть проявляти різні значення емісії залежно від кристалографічної орієнтації поверхні. Таке явище анізотропії розпилення використовують не тільки в методі МСВІ, але і в інших методах аналізу поверхні, зокрема методі Оже-спектроскопії.

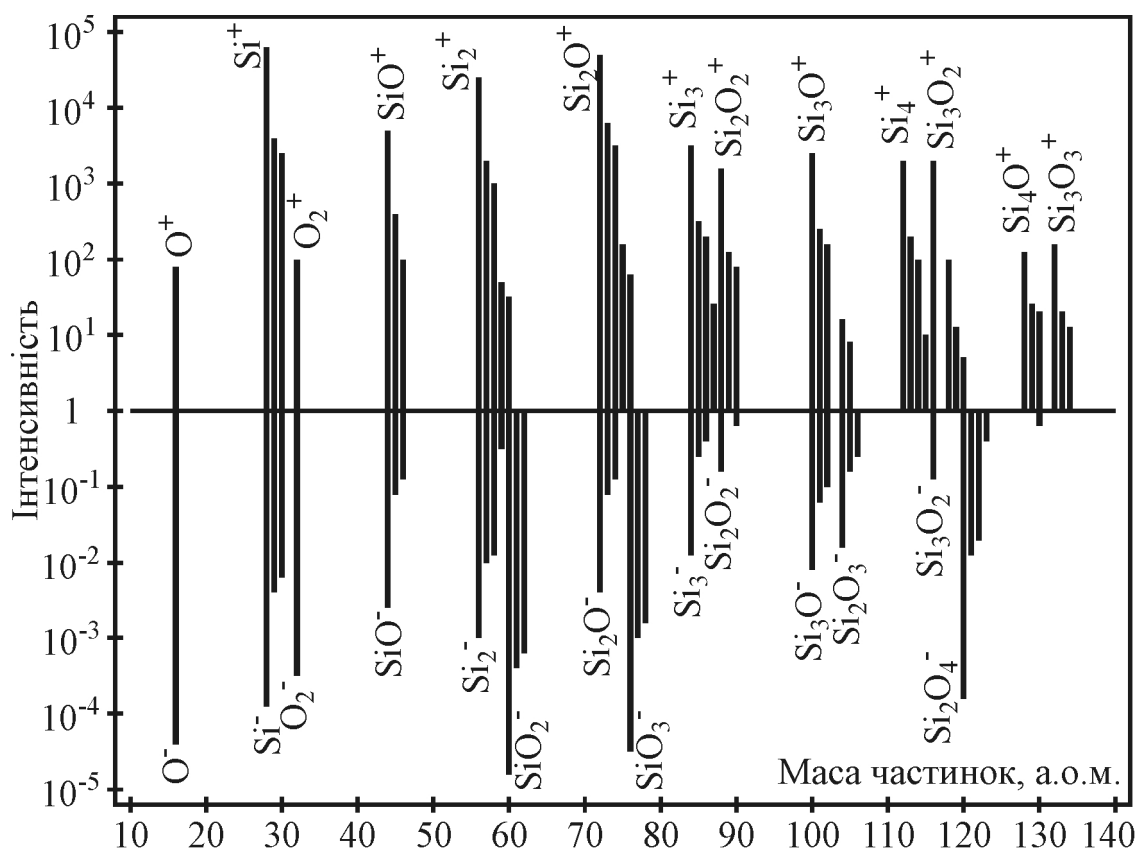
У процесі розпилення поверхневі шари руйнуються, тому вимірювання відносного вмісту продуктів розпилення є прямим методом визначення складу зруйнованого шару. Аналіз продуктів розпилення є одним з найчутливіших методів дослідження поверхні. Зазвичай його використовують для вимірювання розподілу незначних концентрацій атомів домішки в приповерхневих шарах твердих тіл.

Для вимірювання точних профілів розподілу елементів за глибиною

необхідно отримати кратер, який має якомога плоскіше дно, паралельне поверхні. Цього досягають шляхом сканування первинним іонним пучком великої площі поверхні взірця. Для того, щоби на вимірюваний сигнал не впливали іони зі стінок кратера, застосовують електронно-оптичне або механічне діафрагмування.

Емітовані вторинні іони можуть набувати значень енергії в широкому діапазоні. Статистично ймовірні значення їхньої енергії становлять декілька еВ, однак для деяких високоенергетичних іонів вона може перевищувати 1 кеВ. Крім заряджених атомних іонів, у значній кількості емітуються також молекулярні іони та кластери, які складаються зі значної кількості атомів. Емітовані іони можуть бути як позитивно, так і негативно зарядженими, причому електропозитивні елементи, зокрема метали, дають позитивні, а електровід'ємні, наприклад, галогени, – від'ємні атомні іони. У випадку кластерних іонів їхній заряд важко передбачити, оскільки він залежить від ряду чинників. Для прикладу на рис. 7.2 подано МСВІ-спектр кремнію, отриманий бомбуванням поверхні кремнієвої пластини іонами кисню  $O_2^+$ .

Розглянемо тепер практичні аспекти реєстрування вторинних іонів та їх аналізу. На рис. 7.3 показана структурна схема реалізації методу МСВІ. Аналіз вторинних іонів здійснюють за допомогою мас-спектрометра (3), куди вони потрапляють під впливом статичного електричного поля, прикладеного між мас-спектрометром і поверхнею взірця (2). В якості мас-спектрометра



**Рис. 7.2.** Спектр вторинних іонів, отриманий шляхом бомбування кремнію іонами кисню  $O_2^+$



використовують як динамічні (наприклад квадрупольний мас-фільтр), так і статичні системи (статичні електричні та магнітні поля), за допомогою яких здійснюють розділення іонів відповідно до їхньої маси та заряду.

Детектування вторинних іонів здійснюють за допомогою вторинного електронного підсилювача (ВЕП), в якості якого може використовуватися мікроканальний ВЕП, мікроканальна пластина, безпосередньо відкритий фотоелектронний помножувач (ФЕП) або комбінований іонно-електронний перетворювач-сцинтилятор-ФЕП. Реєструвати вторинні іони можна як у дискретному, так і в неперервному режимі, відповідно розрізняють два різновиди методу МСВІ:

1. Статична МСВІ: пучок первинних іонів з відносно низькою енергією (до 5 кеВ) має доволі малу густину струму ( $< 10^{-9}$  А/см<sup>2</sup>), таку, що за час вимірювання розпиляються частинки тільки з моношару. Для виявлення елементів у межах моношару на рівні  $10^{-6}$  діаметр пучка повинен мати розміри 1 ÷ 3 мм. Через значний вплив залишкового газу на емісію вторинних іонів необхідно, щоби вакуум у камері взірця був менше  $10^{-8}$  Па.

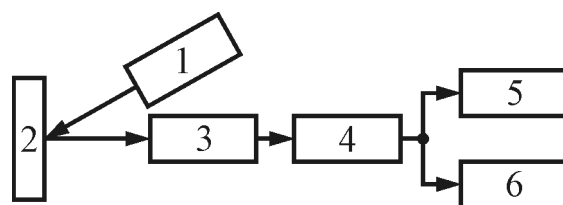
2. Динамічна МСВІ: первинні іони мають енергію від одиниць до десятків кеВ, густина струму первинного пучка – від 1 мкА/см<sup>2</sup> до 1 мА/см<sup>2</sup>, а діаметр пучка становить від 1 мкм до 1 мм.

Кількість матеріалу, необхідного для аналізу, можна оцінити, якщо врахувати типові параметри режимів досліджень. У випадку статичної МСВІ час, необхідний для розпилення моношару становить приблизно  $10^4$  с. Це означає, що з досліджуваної ділянки площею 0,1 см<sup>2</sup> видаляється близько  $10^{-13}$  см<sup>3</sup> за 1 с. Швидкість розпилення в динамічному МСВІ вища і становить приблизно 1 нм/с. Оскільки діаметр іонного пучка набагато менший, ніж для статичного МСВІ, то досліджувана ділянка має значно меншу площу. Тоді з ділянки площею  $5 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup> видаляється приблизно  $5 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup> за 1 с.

Таким чином, метод МСВІ має такі характерні ознаки:

- можливий аналіз усіх хімічних елементів, в тому числі ізотопів;
- результати аналізу відносяться до верхнього або верхніх атомних шарів;
- можливий тривимірний аналіз, тобто на площині та в глибину, роздільна здатність становить від моношару до 5 нм;
- можливий якісний та кількісний аналіз; останній вимагає стандартних взірців із того ж матеріалу, що і досліджуваний взірець з відомим вмістом досліджуваного елемента;
- аналіз у динамічному режимі є руйнівним.

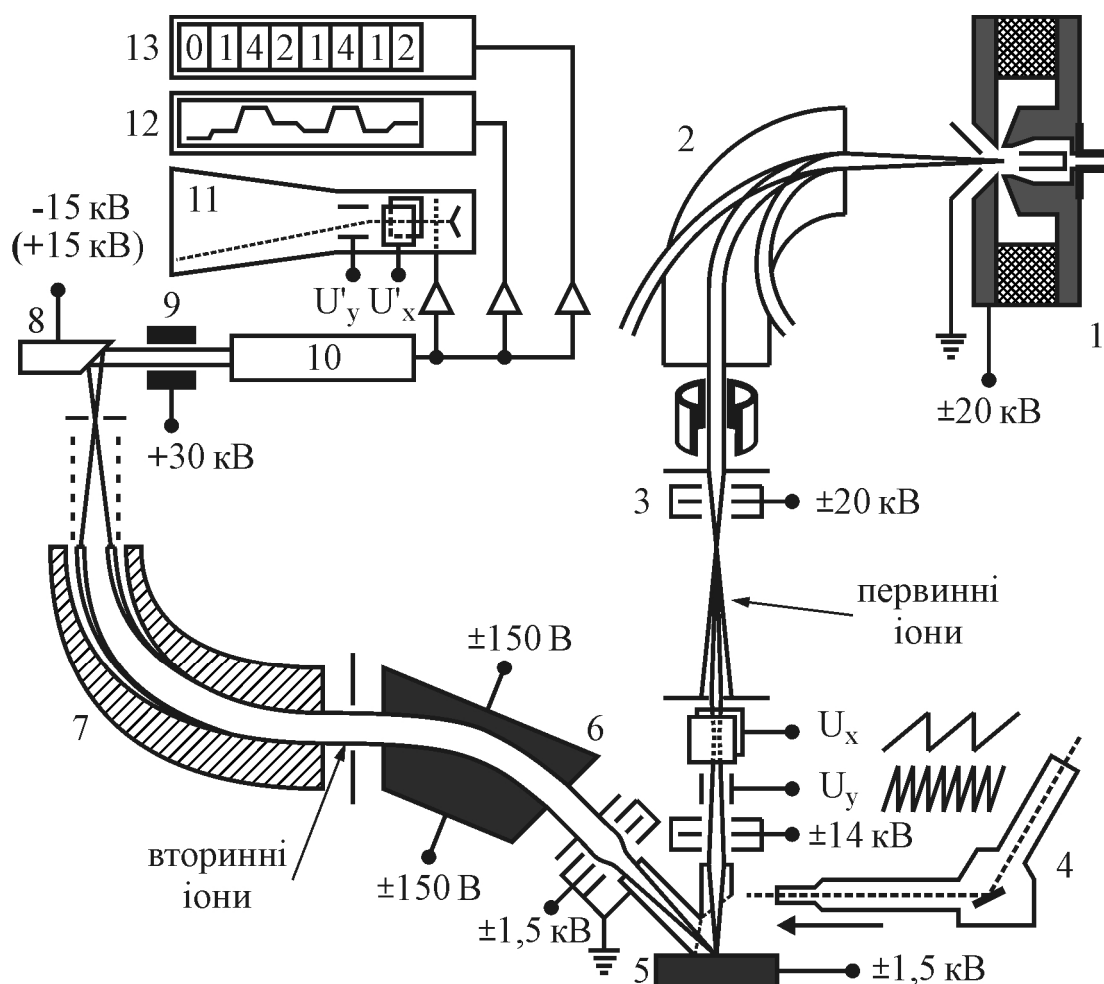
Зображення досліджуваної ділянки взірця у вторинних іонах методом



**Рис. 7.3.** Структурна схема реалізації методу МСВІ: 1) плазмотронне джерело іонів; 2) взірець; 3) мас-спектрометр; 4) ВЕП; 5) статичний реєстратор; 6) динамічний реєстратор

МСВІ отримують за допомогою сканування площі первинним пучком (растрової розгортки) або з використанням принципу дії іонного мікроскопа. (В іонному мікроскопі для отримання зображення використовують сфокусований пучок іонів аналогічно, як електронний пучок – в електронному мікроскопі).

Растрова розгортка реалізована в приладах ІММА (ARL, США), ІМА (Hitachi, Японія) та А-DIDA (Atomika, Німеччина). На рис. 7.4 показано принципову схему приладу ІММА. Первинні іони з плазмотронного джерела направляються в мас-сепаратор, із якого виходить ізотопночистий первинний іонний пучок. Пучком діаметром  $2 \div 200$  мкм можна виконати аналіз у точці, вздовж лінії чи на площині. Оптичний стереомікроскоп зі збільшенням  $150\times$  дозволяє спостерігати ділянку поверхні зірця, яка бомбується. Тримач зірця виводиться в задане положення з точністю  $1 \div 0,5$  мкм.



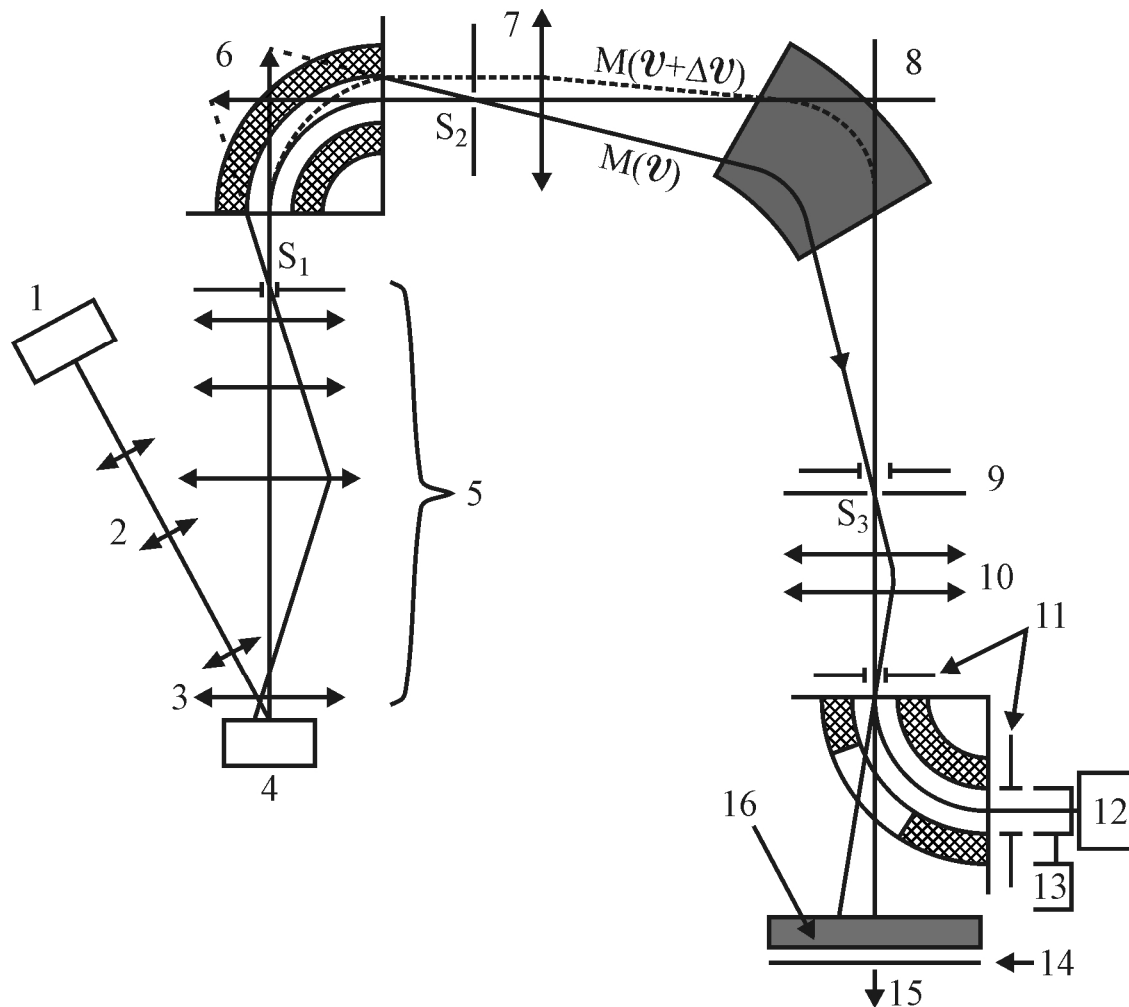
**Рис. 7.4.** Принципова схема скануючого МСВІ ІММА: 1) плазмотронне джерело іонів; 2) мас-сепаратор первинних іонів; 3) конденсорна лінза; 4) оптичний мікроскоп; 5) зрінець; 6) електростатичний енергоаналізатор; 7) магнітний аналізатор вторинних іонів; 8) іонно-електронний перетворювач; 9) сцинтилятор; 10) фотоелектронний помножувач; 11) осцилограф; 12) самописець; 13) лічильник

Вторинні іони за допомогою напруги  $\pm 1,5$  кВ між взірцем і лінзовою системою формування пучка "витаються" з об'єму поблизу аналізованої ділянки та потрапляють в електростатичний енергоаналізатор, де відбувається їхній розподіл за енергією. Виділений пучок вторинних іонів однакової енергії фокусують на вхідній щілині мас-спектрометра, який виділяє з пучка іони з однаковою масою. За допомогою іонно-електронного перетворювача отримують потік електронів, кількість яких залежить від маси та енергії виділених іонів. Потік електронів за допомогою фотоелектронного помножувача підсилюють та перетворюють в електричний сигнал, який реєструється відповідним іону каналом.

Для отримання зображення у вторинних іонах вузько сфокусований пучок первинних іонів сканує поверхню площею декілька сотень  $\mu\text{м}^2$ . Вторинний іонний сигнал модулює яскравість електронного променя електронно-променевої трубки, який переміщується синхронно з первинним іонним пучком. Таким чином, на екрані електронно-променевої трубки отримуємо картину розподілу аналізованих елементів з лінійною роздільною здатністю, що визначається діаметром пучка первинних іонів. За допомогою ЕОМ та відповідного інтерфейсу можна виконати ряд функцій щодо керування мас-спектрометром та опрацювання результатів вимірювань.

Принцип іонного мікроскопа реалізовано в приладах SMI 300 та ims 3f (Самеса, Франція). На рис. 7.5 показана принципова схема мас-спектрометра ims 3f. Первинні іони з плазмотронного ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Ar, O) або цезієвого джерела фокусуються системою лінз, яка забезпечує діаметр пучка від 2 до 200  $\mu\text{м}$ . Таким пучком можна виконати аналіз у точці, вздовж лінії та на площині взірця. Отримані вторинні іони "витаються" напругою 1,5 кВ та потрапляють в імерсійну лінзу 4-лінзової проміжної оптичної системи. Встановлюючи певні значення іонно-оптичного збільшення лінз системи, забезпечують оптимальні параметри пучка вторинних іонів на вході в мас-аналізатор. Мас-аналізатор складається з електростатичного аналізатора, в якому розділення відбувається під дією електростатичного кулонівського поля та класичного магнітного аналізатора, який розділяє іони в магнітному полі завдяки силі Лоренца (його роль виконує так звана стигматична магнітна призма). Послідовне застосування обох аналізаторів дає суттєве підвищення роздільної здатності приладу (за масою), тому така система називається мас-аналізатором з подвійним фокусуванням.

Для аналізу та реєстрування іонів (режим МСВІ) застосовують ФЕП або циліндр Фарадея, для отримання зображення (режим іонного мікроскопу) використовують комбінацію мікроканальної плити та флуоресцентного екрану. В режимі іонного мікроскопа фактично отримують стигматичне зображення досліджуваної поверхні, налаштоване на певну масу іона. При цьому лінійна роздільна здатність приладу (зображення) визначається не діаметром пучка первинних іонів, а властивостями власне іонно-оптичної системи та становить  $< 0,8$   $\mu\text{м}$ . Оптичний стереомікроскоп зі збільшенням  $80\times$  дозволяє спостерігати аналізовану ділянку під час бомбування. Тримач



**Рис. 7.5.** Принципова схема мас-спектрометра ims 3f. 1) Плазмотронне або Cs-джерело; 2) система фокусування первинного пучка; 3) іммерсійна лінза; 4) взірць; 5) система перенесення зображення; 6) електростатичний аналізатор; 7) проміжна лінза; 8) стигматична магнітна призма; 9) вихідна щілина; 10) проєкційна лінза; 11) відхиляюча система; 12) відкритий ФЕП; 13) циліндр Фарадея; 14) флуоресцентний екран; 15) до стереомікроскопа; 16) мікροканална пластина

взірця виводиться в задане положення з точністю 0,5 мкм за допомогою крокових двигунів.

Для отримання розподілу домішки за глибиною, зазвичай, застосовують метод МСВІ як такий, що володіє найвищою чутливістю серед інших методів профільного елементного аналізу. Діапазон концентрації домішок, які можна визначити за допомогою методу МСВІ становить  $10^{15} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Крім того, метод дозволяє визначити повну концентрацію досліджуваного домішкового елемента та є надзвичайно ефективним інструментом для дослідження перерозподілу домішок на міжфазній межі Si-SiO<sub>2</sub>.

В табл. 7.1 наведено основні параметри промислових устаткувань МСВІ для субмікронної технології.

**Таблиця 7.1.** Технологічні параметри типових промислових устаткувань МСВІ, які використовують для електрофізичного аналізу субмікронних структур ВІС

№ п/п	Параметр	МСВІ, Balzers	SMI 300, Cameca	IMMA, ARL	ims 3f, Cameca
1	Вакуумна система	Турбомолекулярна помпа	Масляний дифузійна помпа	Гетероіонна помпа	Турбомолекулярна помпа
2	Вакуум у камері взірця, Па	$10^{-8}$	$10^{-4} \div 10^{-6}$	$10^{-4} \div 10^{-5}$	$10^{-6} \div 10^{-7}$
<b>Первинні іони</b>					
3	Джерело	Розрядне	Плазмотрон	Плазмотрон	Плазмотрон і Cs-джерело
4	Тип іонів	+	+	+, -	+, -
5	Фільтр мас	Немає	Немає	Є	Є
6	Максимальна енергія, кеВ	3	15	22	25
7	Максимальна густина іонного струму, мА/см <sup>2</sup>	$5 \cdot 10^{-2}$	5	10	50
8	Діаметр пучка, мкм	1 ÷ 2 мм	25 ÷ 500	2 ÷ 30	2 ÷ 30
9	Первинні іони	Ar, O	O, N, благородні гази	Активні благородні гази	O, N, благородні гази, Cs
<b>Вторинні іони</b>					
10	Тип іонів	+, -	+, -	+, -	+, -
11	Діапазон мас, а.о.м.	1 ÷ 511	1 ÷ 300	1 ÷ 240	1 ÷ 250
12	Тип мас-спектрометра	Квадрупольний фільтр мас	Магнітний аналізатор	Електро-статичний аналізатор	Магнітний та електростатичний аналізатор
13	Чутливість, см <sup>-3</sup>	$10^{13}$	$10^{14}$	$10^{15}$	$10^{14}$
14	Лінійна роздільна здатність, мкм	0,8	0,6	0,5	0,5
15	Точність, %	< 10	< 5	< 10	< 5

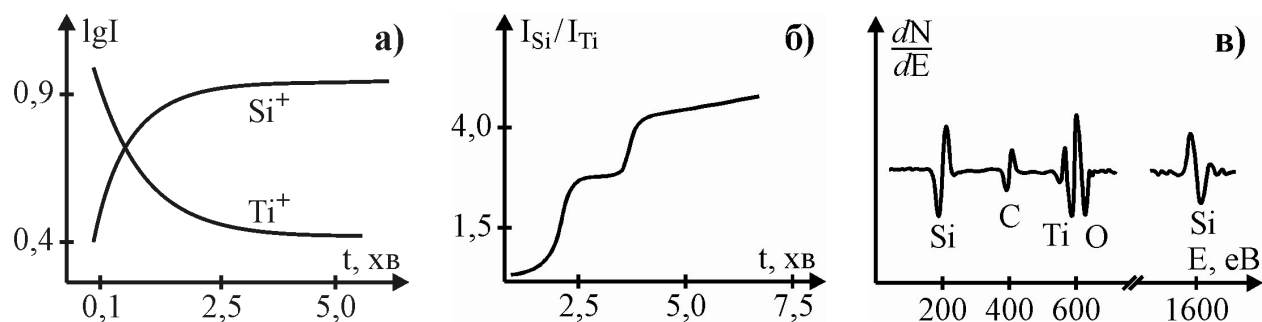
## 7.2. Аналіз поліцидних плівок методом МСВІ

Як було зазначено вище, основними перевагами методу МСВІ є його висока чутливість до малих концентрацій домішок та локальність проведення аналізу. Саме тому його зручно застосовувати для визначення фазового складу силіциду (поліциду), який використовують з метою зниження як перехідного опору контактних вікон, так і опору першого (полікремнієвого) рівня багаторівневого розведення структур ВІС. Формують силіцид (поліцид) за допомогою різноманітних технологічних процесів, зокрема піролізом

моносилану (дисилану) в реакторах пониженого тиску або магнетронним розпиленням мішені.

Для дослідження була вибрана плівка дисиліциду титану, яка напилювалась іонно-плазмовим методом на устаткуванні "Ораторія-5" з використанням мозаїчної мішені з титану та кремнію КЕФ 4,5 (100) у співвідношенні  $Ti : Si = 1 : 2$  для забезпечення стехіометричного складу  $TiSi_2$ . Режим розпилення мішені:  $P_{роб} = (3 \div 4) \cdot 10^{-3}$  мм.рт.ст,  $U = 380 \pm 20$  В,  $I = 1,5 \div 2$  А. Після напилення плівки величина поверхневого опору становила  $\rho_s = 200 \pm 10$  Ом/□. Для отримання необхідної величини поверхневого опору та утворення стійкої фази  $TiSi_2$  її імпульсно відпалювали на устаткуванні "Фотон 3-100" в інтервалі температур  $750 \div 950$  °С. Після імпульсного фотонного відпалювання величина поверхневого опору знизилась до рекордно низького значення  $12 \pm 2$  Ом/□, що свідчить про утворення фази дисиліциду титану  $TiSi_2$ .

Аналіз плівок  $TiSi_2$  здійснювався за методом МСВІ на спектрометрі МС-720 1М. Товщина плівок, які досліджувались на стехіометричність утвореного дисиліциду титану, становила 80 нм. Рис. 7.6 демонструє типову залежність інтенсивностей струмів вторинних іонів  $Ti^+$  і  $Si^+$  в початковий період розпилення плівки, яка пов'язана з наявністю на її поверхні домішок у вигляді сполук вуглецю.



**Рис. 7.6.** Залежність інтенсивностей струмів вторинних іонів  $Ti^+$  і  $Si^+$  (а), співвідношень між ними залежно від часу розпилення поліциду (б) та їхній Оже-спектр (в)

На міжфазній межі розділу між плівкою  $TiSi_2$  та кремнієм спостерігається зміна фазового складу. Це означає, що кремній на значній відстані від підкладки вступає в хімічні зв'язки з домішками С і  $O_2$ , які перебувають в адсорбованому вигляді в пристрої під вакуумним ковпаком устаткування. Такий процес вимагає відповідного вдосконалення процесу хімічного оброблення підкладок з використанням вискоєфективного розчину надтощової кислоти в перегідролі, яку проводять перед формуванням плівки, якісного відпалу об'єму під ковпаком або використання процесу формування дисиліцидної плівки титану газофазною реакцією силанової технології на основі аморфного кремнію.

У випадку імпульсного термооброблення, як і у разі традиційного

термооброблення в печі, початкові етапи перетворення плівки титану супроводжуються дифузією атомів кисню та вуглецю вздовж границь зерен в об'ємі плівки. Наступне термооброблення впродовж понад 5 с призводить до зникнення на рентгенограмах піків кисню та вуглецю в той час, як висота піків, що відповідають  $\text{TiSi}_2$ , залишається майже незмінною. Товщина шару дисиліциду, сформованого імпульсним термообробленням, становить 52 нм з питомим опором 14,2 мкОм·см. За подальшого термооброблення відбувається значний перерозподіл титану, кремнію, кисню та вуглецю, в результаті чого на межі розділу кремній-титан формується силіцид. Шар силіциду, що росте, відтісняє розчинений у титані кисень до поверхні. Тільки незначна частина титану перетворюється в дисиліцид упродовж 4 с термооброблення тоді, як після 15 с титан уже повністю перетворюється в  $\text{TiSi}_2$ , витісняючи майже весь розчинений кисень і вуглець з об'єму силіциду.

### **7.3. Іонний мікроаналізатор з високою мас-спектральною роздільною здатністю**

Для МСВІ аналізу процесів субмікронної технології формування структур ВІС необхідно забезпечити одночасно високу концентраційну чутливість ( $10^{13} \div 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) за основними легуючими домішками (В, Р, As, Sb), високу пошарову ( $1 \div 3 \text{ нм}$ ) та мас-спектральну роздільну здатність.

Концентраційна чутливість приладу визначається параметрами пучка первинних іонів, швидкістю розпилення взірця та ефективністю пропускання реєструючого тракту. Висока мас-спектральна роздільна здатність необхідна, наприклад, для дослідження методом МСВІ концентраційних профілів домішок As, Р, В, імплантованих в Si та  $\text{SiO}_2$ , де можливе накладання піків молекулярних іонів  $^{29}\text{Si}^{30}\text{Si}^{16}\text{O}^+$  ( $m/Z = 75$ ) на пік іонів  $^{75}\text{As}^+$  та  $^{30}\text{Si}^{1}\text{H}^+$  ( $m/Z = 31$ ) на пік  $^{31}\text{P}^+$ . Для розділення відповідних дублетів необхідна мас-спектральна роздільна здатність  $m/\Delta m = 3200$  для As та  $m/\Delta m = 4000$  для Р. Задовільнити цю вимогу, одночасно зберігаючи максимальне пропускання реєструючого тракту, є достатньо складно.

На базі серійного мас-спектрометра МК-1201В було створено новий іонний мікроаналізатор (ІМА). Одним з основних вузлів приладу є колона формування пучка первинних іонів, параметри якої визначають технологічні можливості роботи ІМА. Розроблена колона включає в себе плазмове джерело іонів (дуоплазмотрон з холодним катодом), три послідовно розміщені на одній оптичній осі лінзи, сепаратор первинного пучка (фільтр Віна), квадрупольні дефлектори та прохідні апертури різного призначення.

Іони робочого газу ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Ar, Kr, Xe), які генеруються дуоплазмотроном, прискорюються між анодом і витягуючим електродом та збираються конденсорною лінзою в пучок, що має малу розбіжність. Далі цей пучок іонів спрямовують на вхідну апертуру фільтра Віна діаметром 2 мм, де він потрапляє в поле дії електромагнітного поля фільтра. Протяжність електромагнітного поля становить 100 мм, а відстань від виходу фільтра до апертури диференційної щілини – 400 мм. Крім того, в просторі між фільтром Віна й апертурою диференційної щілини встановлена конденсорна лінза та квадру-

польний дефлектор для фокусування і корекції пучка на отвір апертури, який розміщений перед лінзою об'єктиву. Квадрупольний дефлектор розгортає іонний пучок у растр на поверхні досліджуваного взірця. Розмір і струм зонда можна змінити за допомогою вибору апертур діаметром 1,0; 0,5; 0,3 та 0,1 мм, які розміщуються на рухомій планці.

Для розширення можливостей іонного мікроаналізатора (ІМА) також передбачена заміна джерела іонів (дуоплазмотрона) в колоні первинного пучка на цезієве джерело іонів ( $\text{Cs}^+$ ). Таку заміну здійснюють, якщо переходять у режим реєстрування від'ємних вторинних іонів, вихід яких при цьому в  $10 \div 1000$  разів вищий, ніж у випадку бомбування взірця іонами  $\text{O}_2^+$  чи  $\text{Ar}^+$ . Основні характеристики колони формування іонного пучка наведені в табл. 7.2.

**Таблиця 7.2.** Технічні характеристики іонного мікроаналізатора

Первинні іони				Іони домішки	Поріг чутливості		Максимальний динамічний діапазон, $\text{см}^{-3}$	Мас-спектральна роздільна здатність на рівні 10%	Спеціальні умови
Іони	Енергія, кеВ	Діаметр, мкм	Максимальна густина, $\text{мА}/\text{см}^2$		Для однорідного легування, $\text{см}^{-3}$	Для отримання профілю концентрації, $\text{см}^{-3}$			
$\text{Ar}^+$	$5 \div 10$	10	10	$^{11}\text{B}^+$	$5 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^3$	400	Напуск $\text{O}_2$
$\text{O}_2^+$	$5 \div 10$	10	10	$^{11}\text{B}^+$	$1 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^4$	400	
$\text{O}_2^+$	$5 \div 10$	10	10	$^{75}\text{As}^+$	$1 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^4$	2000	Зміщення за енергією $\Delta E = 50 \text{ В}$
$\text{O}_2^+$	$5 \div 10$	10	10	$^{31}\text{P}^-$	$2 \cdot 10^{17}$	$8 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^2$	5000	
$\text{Cs}^+$	$10 \div 20$	2	20	$^{31}\text{P}^-$	$3 \cdot 10^{16}$	$7 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^3$	5000	

З метою підвищення ефективності збору вторинних іонів витягуючий електрод імерсійного об'єктива поділений на секції в площині, що перпендикулярна осі первинного пучка. Подаючи відповідні потенціали на секції витягуючого електрода, можна налаштувати імерсійний об'єктив на максимум сигналу вторинних іонів. В просторі між імерсійним об'єктивом і вхідною щілиною мас-спектрометра встановлено квадрупольний дефлектор, який здійснює додаткову корекцію вторинного пучка.

Вторинні іони, які пройшли вхідну щілину, попадають у поле дії стигматичної магнітної призми. Проміжна щілина розміщена в предметній площині енергоаналізатора, дисперсія якого  $D_c$  рівна дисперсії магнітного аналізатора  $D_m$  ( $D_c = -D_m$ ), завдяки чому прилад перебуває в режимі подвійного фокусування. Вторинні іони виділеної маси в полі енергоаналіза-

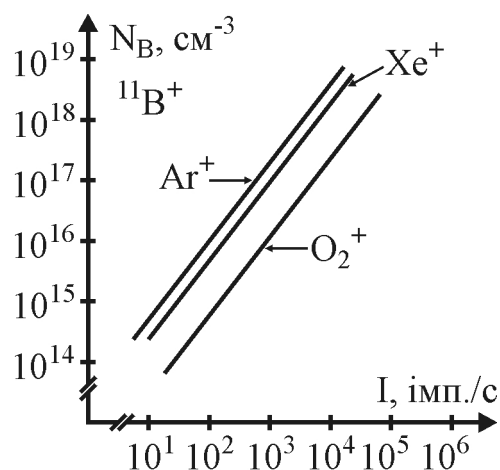


тора фокусують (за енергією) на вихідну щілину, яку можна регулювати в межах  $0 \div 1,5$  мм та за якою встановлено приймач іонів – каналотрон ВЕП-6.

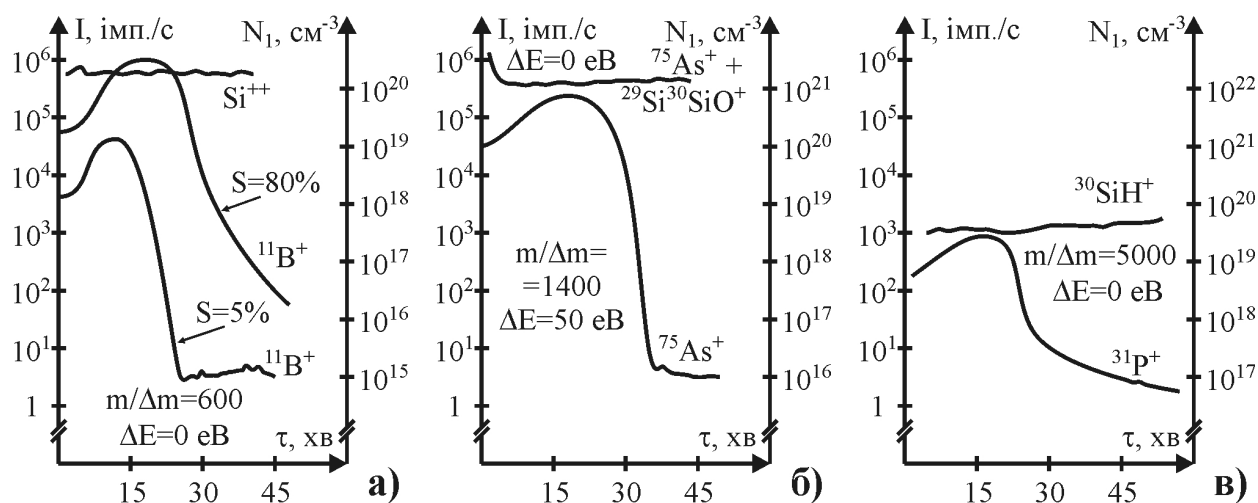
Вимірювання межі чутливості іонного мікроаналізатора (за бором) проводилось на пластинах кремнію КДБ-80, КДБ-10, КДБ-1 та КДБ-0,04 орієнтації (100) з використанням первинних іонів  $\text{Xe}^+$ ,  $\text{Ar}^+$  і  $\text{O}_2^+$ . Первинний пучок розгортався в растр розміром  $500 \times 500$  мкм на поверхні взірця, струм пучка у всіх випадках становив 0,85 мкА, мас-спектральна роздільна здатність –  $m/\Delta m = 400$ . Як видно з рис. 7.7, за допомогою ІМА можна досягнути границі чутливості (за бором) на рівні  $10^{14}$   $\text{см}^{-3}$  (у випадку первинних іонів  $\text{O}_2^+$ ).

Вимірювання профілів концентрації імплантованих домішок В, Аs та Р проводилось для пластин Si діаметром 76 мм з різною початковою концентрацією бору (КДБ-80, КДБ-10 та КДБ-0,04), які використовували як підкладки субмікронної технології. При цьому визначали максимальний динамічний діапазон та поріг чутливості приладу ІМА (за домішкою) в режимі отримання концентраційного профілю. Профілі концентрації домішки бору у взірці – пластині Si (КЕФ-1 та КЕФ-4,5) після іонної імплантації іонами бору  $^{11}\text{B}^+$  з енергією  $E = 50$  кеВ та дозою  $D = 1,9 \cdot 10^{14}$   $\text{см}^{-2}$  було отримано для різних значень площі відбору вторинних іонів – 80 та 5% (рис.7.8, а). Вимірювання здійснювали за умови бомбування іонами  $\text{O}_2^+$  з енергією  $E = 7,5$  кеВ та струму іонного пучка  $I = 0,6$  мкА.

Реєстрування іонів  $^{75}\text{As}^+$ , особливо на "хвостах" концентраційних про-



**Рис. 7.7.** Вихід вторинних іонів, отриманий для одноріднолегованих пластин Si з різною об'ємною концентрацією бору



**Рис. 7.8.** Профілі концентрації бору (а), арсену (б) та фосфору (в), імплантованих в пластини Si марки КДБ

філів, у приладах МСВІ дещо ускладнене через накладання на пік іонів  $^{75}\text{As}^+$  піку молекулярного іону  $^{29}\text{Si}^{30}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ . В приладі ІМА цей недолік усувають шляхом зміщення енергетичної смуги пропускання енергоаналізатора в діапазон високих значень вторинних іонів. На рис. 7.8, б показано концентраційний профіль As у взірці – пластині Si (КЕФ-1) після іонної імплантації іонів  $^{75}\text{As}^+$  з енергією  $E = 50 \text{ кеВ}$  та дозою  $D = 7,5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , отриманий бомбуванням поверхні первинними іонами  $\text{O}_2^+$  з енергією  $7,5 \text{ кеВ}$  і струмом  $I = 0,5 \text{ мкА}$ . Величина зміщення енергетичної смуги становить  $\Delta E = +50 \text{ еВ}$ .

На рис. 7.8, в показано профілі концентрації фосфору у взірцях Si (КЕФ-1) після іонної імплантації іонами фосфору  $^{31}\text{P}^+$  з енергією  $E = 50 \text{ кеВ}$  та дозою  $D = 6,3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , отримані бомбуванням іонами  $\text{Cs}^+$  з енергією  $7,5 \text{ кеВ}$  і струмом пучка  $I = 0,1 \text{ мкА}$ .

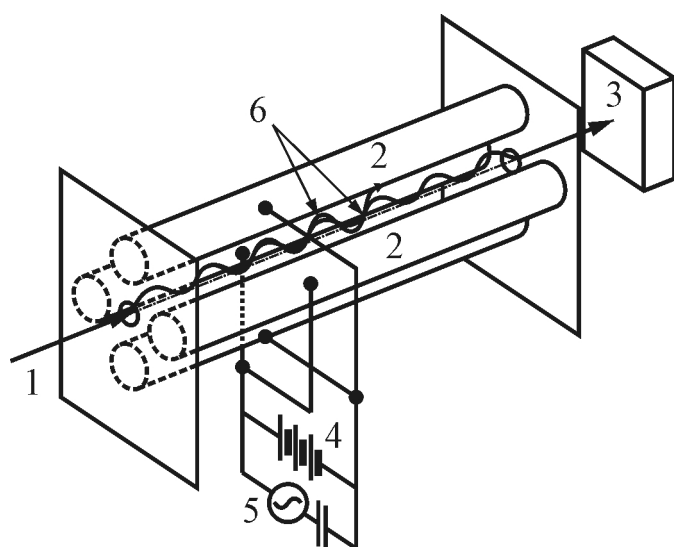
Крім того, названий прилад ІМА дозволяє реєструвати двовимірну картину розподілу елементів на поверхні кремнієвої пластини у вторинних іонах. Для цього в приладі передбачено систему цифрового опрацювання сигналів вторинних іонів.

#### 7.4. Квадрупольний мас-спектрометр з високими характеристиками роздільної здатності

Квадрупольні мас-спектрометри (КМС) порівняно з магнітними мас-аналізаторами мають набагато менші розміри та не вимагають високих прискорюючих напруг, що спрощує систему забезпечення вакууму. Такі КМС також дозволяють оперативно здійснювати аналіз складу технологічного середовища реакторів і кількісний аналіз поверхні структур у потоці вторинних іонів. Крім того, незважаючи на невисоку роздільну

здатність  $m/\Delta m$  та низьку межу аналізованих мас іонів, КМС набагато дешевші, ніж магнітні мас-аналізатори, що відкриває широкі можливості їх застосування для контролю процесів субмікронної технології ВІС.

Квадрупольний аналізатор (рис. 7.9) являє собою систему з чотирьох стержнів (електродів), до яких прикладено як постійну, так і змінну високочастотну напругу, а результуюча напруга змінюється за законом  $U = U_{\text{пост}} + U_0 \cdot \sin(\omega t)$ . При цьому миттєва напруга на протилежних один одному стержнях має однаковий знак. Таким чином, у просторі між електродами виникає сукупність постійного та змін-



**Рис. 7.9.** Будова квадрупольного аналізатора: 1) вхідний пучок іонів; 2) стержні-електроди; 3) детектор; 4) джерело постійної напруги; 5) джерело змінної напруги; 6) траєкторії іонів

ного електричних полів, напрямлених перпендикулярно стержням. Заряджені частинки (іони) потрапляють в аналізатор завдяки прискорюючій напрузі та рухаються в ньому паралельно електродам. Під дією постійного та змінного електричних полів заряджені частинки починають коливатися в напрямі, перпендикулярному руху, збільшуючи амплітуду коливань до тих пір, поки не будуть нейтралізовані електродами. Тільки ті частинки, для яких величина  $m/Z$  відповідає співвідношенню  $U_{\text{пост}}/U_0$ , мають стабільну амплітуду коливань і можуть потрапити на виході аналізатора в детектор. Змінюючи співвідношення між напругами  $U_{\text{пост}}$  і  $U_0$  та їхню величину, здійснюють сканування всього спектру мас. Завдяки такій особливості квадруполя, його ще називають фільтром мас.

Спеціально для субмікронної технології ВІС розроблено КМС, який дозволяє отримати якісний спектр мас важких іонів з масою понад 600 а.о.м., а гранична роздільна здатність  $m/\Delta m$  в діапазоні масових чисел  $10 \div 600$  а.о.м. не менша 1500. Крім того, такий КМС характеризується малими габаритними розмірами квадрупольного фільтра мас та забезпечує на порядок менший час сканування спектру мас іонів, що є важливим для контролю процесу багатозарядної іонної імплантації в технології формування субмікронних структур ВІС.

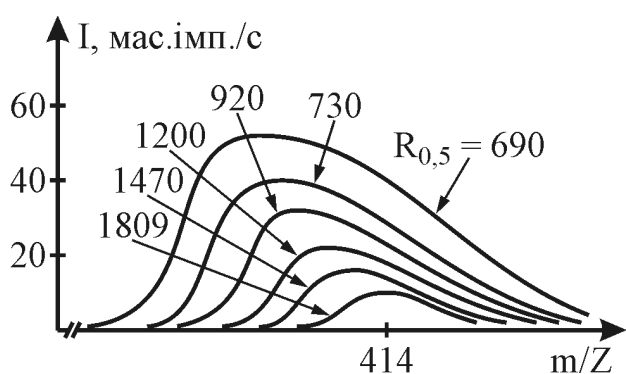
Аналізатор має циліндричні електроди діаметром 8 мм та довжиною 15 см. Джерело іонів відкритого типу містить два катоди, один з яких резервний. Для екстракції та фокусування іонів використовується двохелементна лінза. Вихідна потужність ВЧ генератора становить 250 Вт.

Табл. 7.3 демонструє отримані за допомогою КМС значення приведених інтенсивностей масових піків осколочних іонів перфтортрибутиламіну ( $C_{12}F_{24}N$ ), який перебувають у камері під тиском  $10^{-6}$  Па. При цьому енергія іонів становить 30 еВ а струм емісії – 0,4 мА. Для порівняння наведено інтенсивності піків, отримані на мас-спектрометрі SQ-30 фірми "Finnigan MAT". З таблиці 7.3 видно, що трансмісія важких мас іонів для вказаних типів приладів є приблизно однаковою.

Рис. 7.10 ілюструє високу якість форми масового піку іонів перфтортрибутиламіну, а також зміну величини його інтенсивності з підвищенням роздільної здатності, яка характеризується величиною  $R_{0,5}$ , визначеною на 50%-ому рівні висоти масового піку. Інтенсивність в

**Таблиця 7.3.** Порівняльна таблиця інтенсивностей масових піків осколочних іонів перфтортрибутиламіну  $C_{12}F_{24}N$ , %, виміряних з допомогою КМС та мас-спектрометра SQ-30

Масове число	31	69	114	131	169	176	181	214	254	414	464	576	614
КМС	2,0	100	5,8	45	2,1	0,9	0,9	0,5	8,5	2,2	2,7	0,7	0,7
SQ-30	1,9	100	4,8	30,5	2,7	0,5	0,6	0,6	10,3	2,9	2,1	0,2	0,3



**Рис. 7.10.** Залежність форми масового піка іонів  $C_8F_{16}N^+$  від величини роздільної здатності  $R_{0,5}$

резистів у технології формування топології субмікронних структур.

Розглянемо тепер основні чинники, що обмежують отримання максимальної роздільної здатності, яка визначається кінцевим часом сортування іонів у квадрупольному аналізаторі. Такий час, зазвичай, виражається кількістю  $n$  періодів ВЧ-поля, впродовж якого аналізований іон перебуває в мас-сепараторі. Роздільна здатність  $R_{0,5}$  визначається за 50%-им рівнем і квадратично залежить від числа періодів  $n$ :

$$R_{0,5} = n^2 / h, \quad (7.1)$$

де  $h$  – стала, яка для різних органічних матеріалів становить  $10,5 \div 30$ , а за типові значення приймають  $h = 25$ .

Фізичного обмеження роздільної здатності певною мірою можна уникнути за рахунок підвищення частоти ВЧ – поля, довжини аналізатора  $L$  або ж за рахунок зменшення енергії аналізуючих іонів, оскільки  $n = (L \cdot \varphi) / v_z$  ( $v_z$  – швидкість іона). Довжина електродів  $L$  обмежена технологією виготовлення електродів аналізатора з мікронною точністю і не перевищує 300 мм. Підвищення частоти ВЧ-генератора призводить до зменшення вихідної амплітуди коливань, що обмежує діапазон масових чисел. Тому частота ВЧ-поля не перевищує  $1 \div 2$  МГц. Зменшення енергії іонів призводить до розсіювання їх у крайових полях аналізатора, що є причиною втрат трансмісії важких мас іонів. Мінімальне значення енергії аналізуючих іонів у газовому аналізі у випадку малих радіусів  $r_0$  поля аналізатора становить 1 eV і також є обмеженою величиною (тут величина  $r_0$  є відстань від осі КМС до стержнів-електродів).

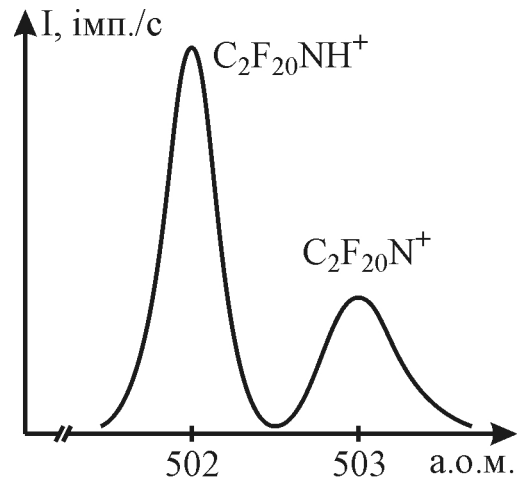
Таким чином, підвищити роздільну здатність можна тільки шляхом зменшення коефіцієнта  $h$ . Цю величину  $h$  необхідно зменшувати також для того, щоби збільшити трансмісію важких мас іонів. Дійсно, для того щоби іони проходили крайові поля розміром  $r_0$  без суттєвих втрат, вони повинні мати швидкість  $v_z > (r_0 \cdot \Psi) / (n \cdot h)$ . Звідси можна встановити зв'язок між радіусом поля  $r_0$ , довжиною аналізатора  $L$  та його роздільною здатністю:

$$R_{0,5} = n^2 \Psi L^2 / (r_0^2 h). \quad (7.2)$$

максимумі зменшується з підвищенням роздільної здатності приблизно пропорційно  $1/R_{0,5}$ .

Вибір перфтортрибутиламіну як об'єкта дослідження було продиктовано його широким застосуванням у субмікронній технології в якості резисту для електронної, іонної та рентгенівської фотолітографій. Власне метод МСВІ з використанням КМС є одним з основних інструментів дослідження процесів нанесення, сушіння, задублення, експонування, проявлення та травлення

Наприклад, у випадку використання аналізатора в діапазоні великих масових чисел  $m = 1000$  а.о.м, для отримання високої якості масового спектру необхідно, щоби роздільна здатність  $R_{0.5} = 2000$ . Вибравши  $h = 25$  і  $r_0 = 0,35$  см, знаходимо  $L \geq 39$  см. Оскільки виготовлення аналізатора з малим радіусом  $r_0$  і великою довжиною  $L$  є складним технологічним завданням, то слід зменшити час сепарації іонів для досягнення заданої роздільної здатності, що також дозволяє розширити діапазон енергії аналізованих іонів до  $60 \div 90$  еВ. Крім того, підвищується чутливість елементного аналізу методом ВІМС. Власне застосування квадрупольних мас-спектрометрів для аналізу важких іонів (до 4000 а.о.м) дозволяє досягнути роздільної здатності на рівні  $10^4 \div 10^6$ , що необхідно для контролю процесів суб- і наномікронної літографії.



**Рис. 7.11.** Спектр осколочних іонів перфтортрибутиламіну масою 502 і 503 а.о.м. (залишковий тиск  $2 \cdot 10^{-5}$  Па, енергія іонів 50 еВ, струм емісії 0,4 А)

Для розглянутого вище мас-спектрометра досягається значення  $h = 0,77$ , що на порядок менше типових значень  $h$ . Це підтверджується ділянкою спектра осколочних іонів перфтортрибутиламіну з масовими числами 502 і 503 (рис. 7.11). Незважаючи на малу довжину аналізатора ( $L = 15$  см), досягається роздільна здатність  $R_{0.5} \geq 1500$ .

Таким чином, квадрупольний мас-спектрометр дозволяє якісно проводити аналізи плазмохімічних та літографічних процесів субмікронної технології не тільки з високою роздільною здатністю за масовим числом, але й з високою чутливістю, яка сягає  $10^{-12} \div 10^{-13}$  А на рівнів шумів  $10^{-14}$  А.

### **7.5. МСВІ як ефективний метод контролю якості поверхні кремнієвих пластин перед формуванням структур ВІС**

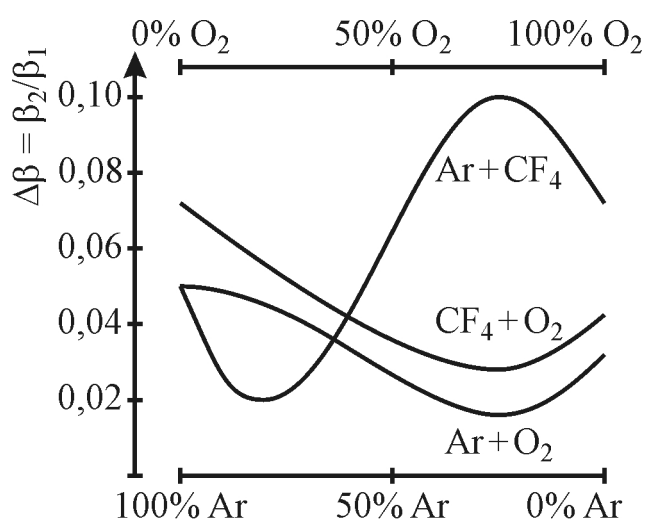
Зі зростанням ступеня інтеграції та зменшення топологічних розмірів елементів структур ВІС підвищуються вимоги до якісного оброблення поверхні кремнієвих підкладок. Одночасно з необхідністю забезпечення плоско-паралельних досконалох поверхонь підкладок діаметром  $150 \div 250$  мм надзвичайно важливим є формування бездомішкового структурного та стехіометрично впорядкованого поверхневого шару, який визначає величину зарядового стану на межі Si-SiO<sub>2</sub> і його термодинамічну стабільність. Для контролю якості поверхні підкладки надзвичайно зручним є метод МСВІ.

Розглянемо результати МСВІ досліджень якості поверхні кремнієвих пластин, які використовують для формування структур ВІС. Оброблення поверхні кремнієвих пластин було проведено методом іонно-хімічного поліруючого травлення (ІХПТ) направленим потоком іонів Ar, O<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub> та їхніх сумішей з різним співвідношенням компонентів у діапазоні енергій

0,4 ÷ 2,0 кеВ. Для контролю якості очищення поверхні Si-пластин від металевих і органічних забруднень досліджували мас-спектри вторинних іонів, отримані розпиленням поверхні пучком іонів  $Ar^+$  з енергією 6 кеВ та швидкістю розпилення 100 нм/хв. При цьому вимірювали інтенсивності вторинних іонів  $Si^+$ ,  $SiO^+$ ,  $SiOH^+$ ,  $Si_2^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Br^+$  та  $Fe^+$ . Їхні інтегральні інтенсивності розраховували одночасно з пошаровим травленням шарів Si на глибину 0,15 ÷ 0,2 мкм. Крім того, методом рефлектометрії ( $\lambda = 337$  нм) визначали відносну зміну коефіцієнта дифузійного розсіювання світла  $\Delta\beta = \beta_2/\beta_1$  порівняно з первинною (вихідною) пластиною та середньоквадратичного відношення мікронерівностей ( $\delta$ ).

Незалежно від складу поліруючої газової суміші ІХПТ зменшує концентрацію натрію на поверхні кремнію. Для калію маємо дещо іншу картину. Оскільки калій, на відміну від натрію, міститься в глибших приповерхневих шарах кремнію, то ІХПТ з використанням безкисневих сумішей практично не впливає на його вміст. З іншого боку, застосування сумішей  $O_2 + Ar$  і  $O_2 + CF_4$ , навпаки, різко зменшує інтенсивність піку вторинних іонів  $K^+$  порівняно з первинною поверхнею кремнію (до оброблення). Концентрація калію на поверхні залежить від пропорції між компонентами поліруючої суміші, а її мінімум спостерігається у випадку використання суміші  $O_2 + CH_4$  у співвідношенні 1 : 2. Зі збільшенням густини потоку іонів поліруючого середовища концентрація калію в приповерхневих шарах Si зростає і може навіть перевищувати концентрацію калію на поверхні первинної кремнієвої пластини. Встановлена пряма логарифмічна залежність між інтегральною інтенсивністю вторинних іонів  $K^+$  та густиною потоку іонів поліруючої суміші.

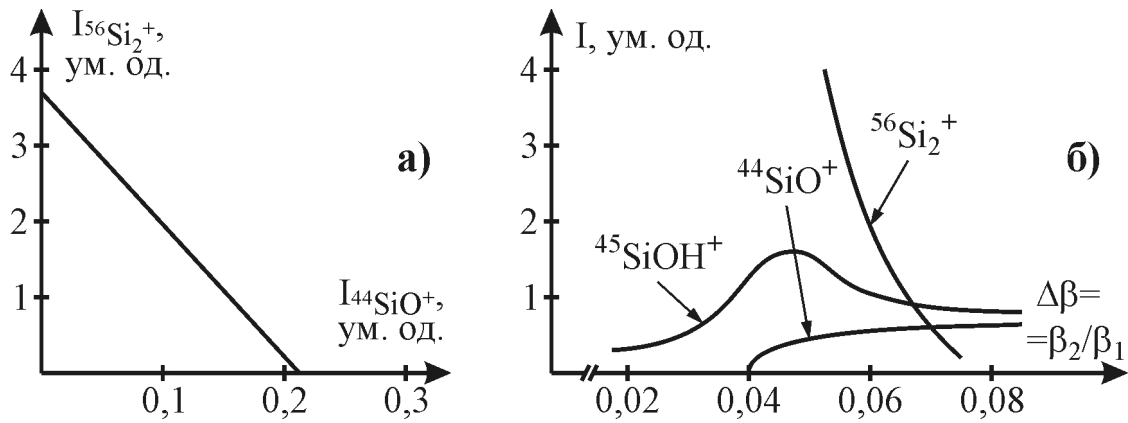
Після ІХПТ іонами  $Ar^+$  поверхні кремнію зменшується її відносний коефіцієнт дифузійного розсіювання світла до величини  $\Delta\beta = 0,05$ , а середньоквадратичне відношення мікронерівностей  $\delta$  – до 1,7 нм. Введення в



**Рис. 7.12.** Залежність коефіцієнта дифузійного розсіювання світла від хімічного складу поліруючого травника Si

газову суміш хімічно активного газу ( $O_2$  чи  $CF_4$ ) призводить до подальшого зменшення коефіцієнта  $\Delta\beta$ , мінімальне значення якого спостерігається після ІХПТ в суміші  $O_2 + Ar$  у співвідношенні 3 : 1 (рис. 7.12).

ІХПТ поверхні кремнію іонами  $O_2^+$  супроводжується також різким зростанням інтенсивності вторинних іонів  $SiO^+$  до значення, що перевищує інтенсивність вторинних іонів  $SiO^+$  на первинній поверхні кремнію. Крім того, величина приросту інтенсивності збільшується зі зростанням часу травлення та зменшується у разі



**Рис. 7.13.** Залежності між: а) інтегральними інтенсивностями вторинних іонів  $\text{Si}_2^+$  і  $\text{SiO}^+$ ; б) інтегральними інтенсивностями вторинних іонів та коефіцієнтом дифузійного розсіювання світла  $\Delta\beta$

додавання до кисню Ar або  $\text{CF}_4$ . Після травлення кремнію поліруючими сумішами в приповерхневих шарах товщиною до 0,16 мкм не спостерігається вторинних іонів  $\text{SiO}^+$ . На відміну від суміші  $\text{O}_2 + \text{Ar}$  у випадку  $\text{O}_2 + \text{CH}_4$  інтенсивність вторинних іонів  $\text{SiO}^+$  практично не залежить від вмісту кисню в суміші, однак якщо його концентрація становить 75%, то на поверхні Si вже можна виявити вторинні іони  $\text{O}_2^+$ .

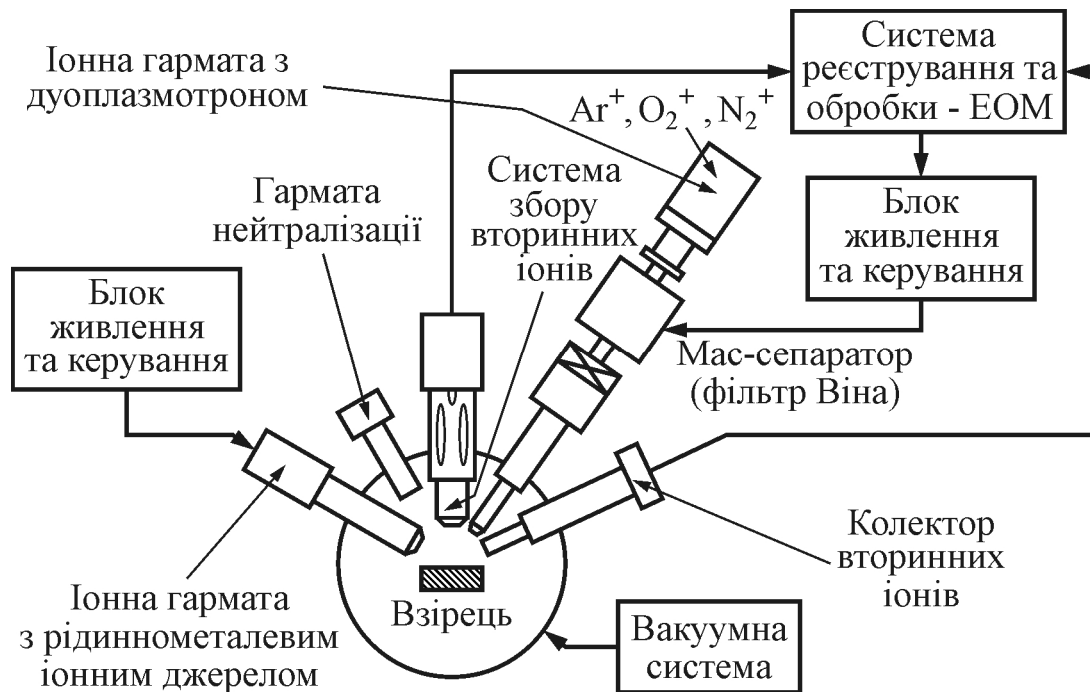
В приповерхневих шарах Si після ІХПТ спостерігаються також вторинні іони  $\text{SiOH}^+$ , інтенсивність яких (порівняно з первинною кремнієвою пластиною) зростає у випадку використання суміші  $\text{O}_2 + \text{CF}_4$  та дуже залежить від напрямку потоку іонів. Для суміші  $\text{O}_2 + \text{Ar}$  інтенсивність вторинних іонів  $\text{SiOH}^+$  змінюється незначним чином.

В ході проведення експерименту було виявлено, що інтенсивності вторинних іонів  $\text{SiO}^+$  та  $\text{Si}_2^+$  прямо пропорційні між собою (рис. 7.13, а). Крім того, встановлено характер залежності між  $\Delta\beta$  та інтенсивністю вторинних іонів  $\text{SiO}^+$ ,  $\text{SiOH}^+$  і  $\text{Si}_2^+$  (рис. 7.13, б). При цьому меншим значенням інтенсивності  $\text{SiO}^+$  відповідають менші значення  $\Delta\beta$ , а момент повного зникнення зі спектра вторинних іонів  $\text{SiO}^+$  відповідає максимуму на графіку залежності  $I_{\text{SiOH}^+}(\Delta\beta)$  поблизу  $\Delta\beta = 0,045$ . Меншим значенням  $\Delta\beta$  відповідає також вища інтенсивність вторинних іонів  $\text{Si}_2^+$ , що можна приблизно описати формулою  $\Delta\beta = -R \cdot \ln(I_{\text{Si}_2^+} + I_0)$ .

Таким чином, отримані результати наочно демонструють високу чутливість методу МСВІ до стану досліджуваної поверхні кремнієвих пластин і можливість його використання для контролю якості ІХПТ кремнієвих пластин перед формуванням функціональних шарів структур ВІС.

## 7.6. Скануючий іонний мікроскоп "Шиповник"

Ефективне розроблення нових виробів мікроелектроніки та оптимізація технології їх виготовлення неможливі без достовірної інформації щодо хімічного складу та розподілу легуючих і фонових домішок як в об'ємі, так і на поверхні тонкоплівкових шаруватих структур. Таку інформацію можна



**Рис. 7.14.** Функціональна схема скануючого іонного мікрозонда "Шиповник"

отримати за допомогою фізико-аналітичного кластерного обладнання, яке базується на методиці вторинної іонної мас-спектрометрії (МСВІ). Завдяки високим аналітичним характеристикам, вторинно-іонні мас-спектрометри різних типів є незамінним компонентом обладнання центрів розроблення та вдосконалення технології формування суб- і наноструктур.

Скануючий іонний мікрозонд УАЕ.ОП.Е.О.0001-008 (рис. 7.14) призначений для проведення профільного елементного аналізу напівпровідникових і металевих плівок та отримання зображень (мікрограм) поверхні досліджуваних об'єктів у вторинних електронах та іонах з розділенням останніх за величиною відношення їхньої маси до заряду  $m/Z$ . За своїми характеристиками мікрозонд відповідає аналогічному устаткуванню MIQ-256 (Riber-Cameca, Франція).

До складу іонного мікрозонда входять:

- вакуумний блок із засобами відкачування, вимірювання вакууму та системою віброізоляції;
- камера для досліджень, в якій розміщують джерела збудження (іонні гармати), мас-спектрометр, колектор вторинних іонів (електронів) та маніпулятор взірців;
- завантажувально-шлюзовий пристрій з агрегатом допоміжного відкачування;
- система керування й автоматизації на базі ЕОМ;
- блоки реєстрування, відображення інформації, сканування іонними гарматами;
- стабілізовані низьковольтні та високовольтні джерела живлення.



Досліджуваний взірець діаметром до 100 мм розміщується на підкладкотримачі робочої камери і за допомогою напівавтоматичного маніпулятора може позиціонуватися для аналізу будь-якої точки поверхні з точністю до  $\pm 5$  мкм. Контроль позиціонування здійснюється за допомогою фотокамери. На взірець також можна подавати потенціал до 500 В.

Первинні іони отримують за допомогою дуоплазмотронного генератора або рідиннометалевого автономного джерела. Дуоплазмотронний генератор іонів  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}_2^+$  і  $\text{N}_2^+$  з холодним Ni-катодом дозволяє отримувати мас-сепаровані іонні пучки діаметром до 10 мкм з енергією іонів  $1 \div 15$  кеВ та максимальною густиною струму до  $10 \text{ mA/cm}^2$ . Відбір вторинних іонів здійснюється мас-сепаратором (фільтром Віна). Розташовані перед об'єктивом відхиляючі пластини в режимі сканування розгортають іонний пучок на поверхні взірця в растр з максимальним розміром  $1 \times 1$  мм. Відкачування колони здійснюють турбомолекулярною помпою 01АБ-450-003 та криогенною помпою 010ВК-600-0В, які перекривають спеціальними шибєрними засувами. Рідиннометалеве автономне джерело забезпечує струм іонів Ga в діапазоні  $10^{-9} \div 10^{-11}$  А та мінімальний діаметр пучка 1 мкм. Енергія первинних іонів у цьому режимі становить 15 кеВ, а розміри растру на взірці –  $100 \times 100$  мм.

В ролі мас-сепаратора вторинних іонів використовують квадрупольний мас-спектрометр з амплітудною модуляцією, розрахований на діапазон масових чисел  $1 \div 300$  та  $2 \div 600$  а.о.м, з граничною роздільною здатністю за масою на рівні 50% висоти піку, що становить  $m/\Delta m = 5m$ .

Для скануючого іонного мікрозонда "Шиповник" передбачено такі режими:

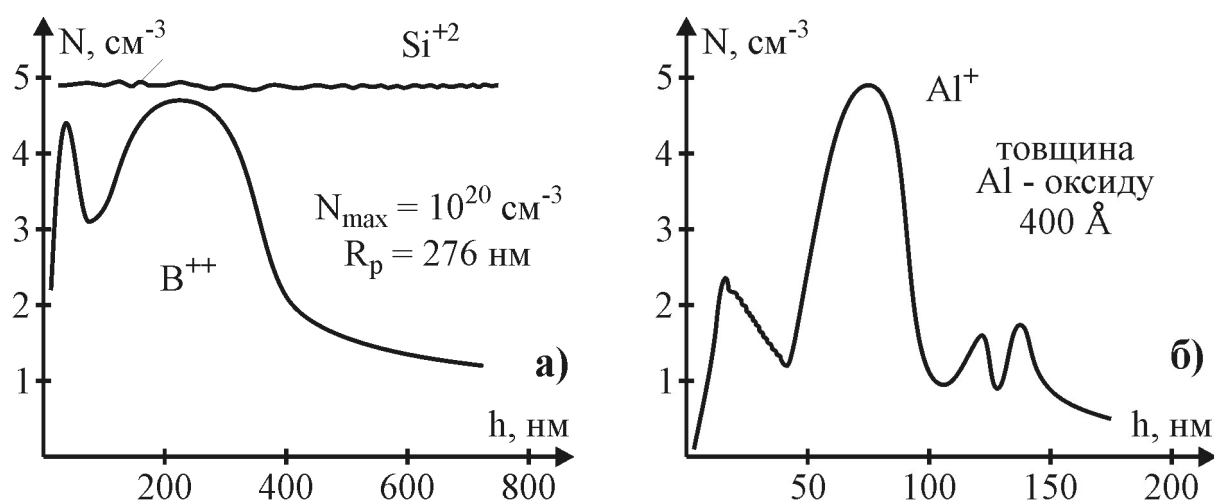
- отримання мас-спектру вторинних іонів у заданій ділянці поверхні взірця нерухомим або скануючим іонним пучком, а також отримання мас-спектра іонів залишкової атмосфери вакуумного блоку (режим МС);
- проведення пошарового аналізу за шістьма хімічними елементами (або їхніми сполуками) на глибину до 5 мкм шляхом сканування іонного пучка з електронним стробуванням блоку реєстрування (режим ПА);
- отримання зображень (мікрограм) поверхні у вторинних електронах, які збуджуються іонним пучком (режим ВЕ);
- отримання зображень (мікрограм) поверхні у вторинних іонах за трьома хімічними елементами або їхніми сполуками (режим ВІ).

В режимах МС і ПА використовують дуоплазмотронне джерело іонів, а в режимах ВЕ і ВІ – рідиннометалеве.

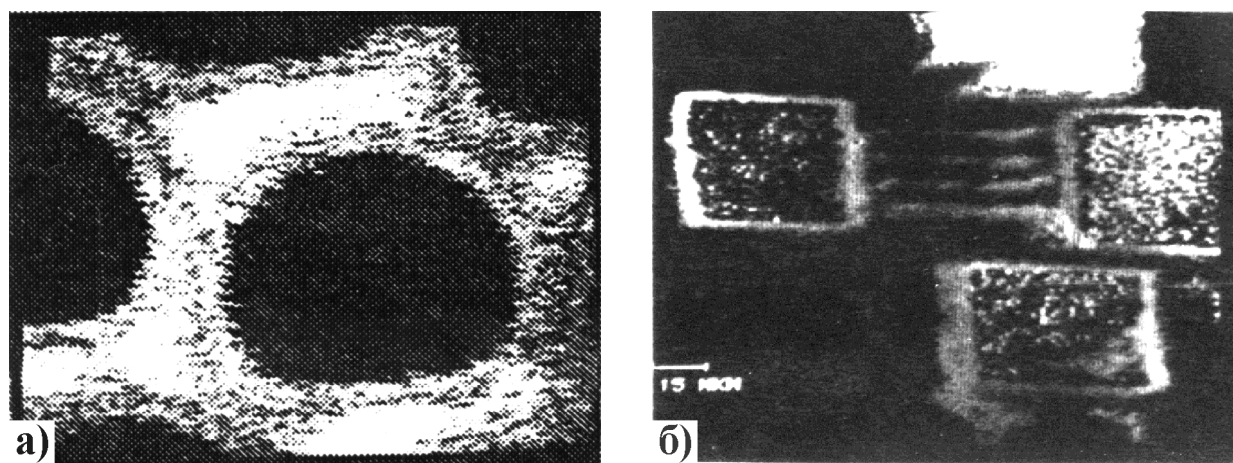
Можливості такого мікрозонда в режимі пошарового аналізу (ПА) демонструють результати аналізу взірця кремнію (рис. 7.15, а), імплантованого бором ( $E = 100$  кеВ,  $D = 250$  мкКл/ $\text{cm}^2$ ). Межа виявлення в цьому випадку становила  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , а динамічний діапазон зміни сигналу на спадній ділянці –  $10^4$ . Результати пошарового аналізу тонкоплівкової структури GaAs, легованої Al, демонструє рис. 7.15, б. В обох випадках в якості первинних використовувались іони  $\text{O}_2^+$  з енергією  $E_0 = 13$  кеВ, струмом  $I_0 = 200$  нА, а розмір растру становив  $500 \times 500$  мкм.

Можливості мікрозонда для отримання мікрограм у вторинних електронах демонструє рис. 7.16, а, на якому зображена ділянка мікроканальної пластини вторинного електронного помножувача з діаметром отвору 1 мкм, отримана за допомогою первинних іонів  $\text{Ga}^+$  ( $E = 15 \text{ кеВ}$ ,  $I = 10^{-10} \text{ А}$ ). Кількість елементів розкладу мікрограми становить  $256 \times 256$ , а градації інтенсивності вторинної електронної емісії відповідають хімічному та топографічному контрасту поверхні пластини.

На рис. 7.16, б зображено мікрограму структури ВІС у вторинних іонах  $^{27}\text{Al}^+$ , отриману за допомогою пучка іонів  $\text{Ga}^+$  ( $E = 15 \text{ кеВ}$ ,  $I = 10^{-10} \text{ А}$ ). Кількість елементів розкладу мікрограми –  $128 \times 128$ , час накопичення сигналу кожним із елементів становить 0,05 с. Градації інтенсивності вторинної іонної емісії пропорційні концентрації алюмінію в приповерхневому шарі взірця. Ширина доріжок з Al на мікрограмі становить 1 мкм.



**Рис. 7.15.** Пошаровий аналіз взірця Si, імплантованого бором ( $\text{B}^{++}$ ) (а) та взірця GaAs, легovanого Al (б)



**Рис. 7.16.** Мікрограми ділянки поверхні мікроканальної пластини у вторинних електронах (а) та поверхні структури ВІС у вторинних іонах  $^{27}\text{Al}^+$  (б)



- // – – 0,1 (струм зонда  $\geq 1 \cdot 10^{-10}$  А);
- максимальний струм зонда –  $1 \cdot 10^{-5}$  А;
- Емітер W:
- діаметр зонда, мкм: – 1 (струм зонда  $\geq 5 \cdot 10^{-9}$  А);
- // – – 0,12 (струм зонда  $\geq 5 \cdot 10^{-11}$  А);
- максимальний струм зонда –  $1 \cdot 10^{-6}$  А;
- габаритні розміри гармати, мм –  $\text{Ø}65 \times 200$ .

Вихідна частина гармати має форму усіченого конуса з кутом  $72^\circ$  біля вершини. Відстань від вихідного торця гармати до сітки становить 9 мм. Мінімальний діаметр зонда – 0,1 мкм.

Характеристики гармати з прискорюючими напругами  $\leq 5$  кВ дещо інші:

Емітер LaBe<sub>6</sub>:

- діаметр зонда, мкм: – 5 (струм зонда  $\geq 1 \cdot 10^{-6}$  А);
- // – – 2 (струм зонда  $\geq 1 \cdot 10^{-7}$  А);
- максимальний струм зонда –  $1 \cdot 10^{-5}$  А;

Емітер W:

- діаметр зонда, мкм: – 5 (струм зонда  $\geq 2 \cdot 10^{-7}$  А);
- // – – 2 (струм зонда  $\geq 2 \cdot 10^{-8}$  А);
- максимальний струм зонда –  $1 \cdot 10^{-6}$  А;
- габаритні розміри гармати, мм –  $\text{Ø}475 \times 148$ .

Такі електронні гармати можуть монтуватися на окремому фланці або вмонтовуватися в енергетичний аналізатор "циліндричне дзеркало". Крім того, гармати такої конструкції можна використовувати також для формування мікрозондів Оже-спектрометрів. Для забезпечення високої надійності та тривалого терміну придатності необхідні високостабільні джерела живлення гармат з пульсаціями напруги не вище 10 мВ.

Скануючий іонний мікрозонд "Шиповник" за своїми характеристиками фактично відповідає мікрозонду MIQ-256 (Riber-Camesa). З його допомогою можна здійснювати прецизійний профільний елементний аналіз металевих чи напівпровідникових плівок та отримувати зображення (мікрограми поверхні) у вторинних електронах або іонах із високим розділенням їх за масою та зарядом.

Отже, використання методу МСВІ для аналізу технологічних процесів субмікронної технології формування структур ВІС забезпечує одночасно як високу концентраційну чутливість ( $10^{13} \div 10^{14}$  см<sup>-3</sup>) за основними легуючими домішками для Si та GaAs, так і високу пошарову (1 ÷ 3 нм) та мас-спектральну роздільну здатність. Недоліками методу є його руйнівний характер і висока вартість обладнання.

## Розділ 8. ФОТОЕЛЕКТРОННА ТА ІНФРАЧЕРВОНА СПЕКТРОГРАФІЯ Й ЕЛІПСОМЕТРІЯ ТОНКИХ ПЛІВОК

Фотоелектронну спектроскопію (ФЕС) (англ. Photoemission spectroscopy, PES) з рентгенівським (РФЕС) чи ультрафіолетовим (УФЕС) збудженням дедалі частіше застосовують для надійного аналітичного дослідження процесів формування суб- і наноструктур ВІС. З моменту публікації ґрунтовних теоретичних робіт з ФЕС, зокрема Сіґбана (Kai Manne Börje Siegbahn), за які він 1981 року удостоєний Нобелівської премії, було значно вдосконалено як експериментальне обладнання для електронної спектроскопії, так і методику вимірювань, особливо за умов надвисокого вакууму. Вже зараз у науково-дослідних центрах зосереджено понад 1500 промислових фотоелектронних спектрометрів, значну частину яких використовують для аналізу процесів окиснення, формування шаруватих структур і тонких плівок та їхніх міжфазних меж.

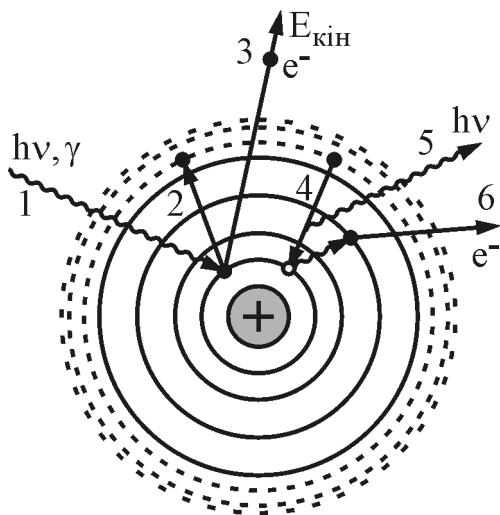
На перших порах ФЕС використовували для отримання інформації хімічного характеру шляхом вимірювання розподілу фотоелектронів, як функції їхніх енергій, визначення зміщення внутрішніх електронних станів (рівнів), положення та форми фотоелектронних спектрів валентних смуг. Завдяки цьому метод отримав свою першу назву – електронна спектроскопія для хімічного аналізу (англ. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA), аббревіатура якої (ЕСХА) використовується і сьогодні. В міру вдосконалення обладнання та методик досліджень, зокрема завдяки використанню синхротронного випромінювання в якості джерела збудження, виник метод фотоелектронної спектроскопії з кутовим розділенням (ФЕСКР), який дозволяє отримувати просторову інформацію щодо структури об'єкта та робити висновки стосовно симетрії хвильових функцій.

Фотоелектронна спектроскопія є сучасним спектроскопічним методом, який широко застосовують для вивчення взаємодії різноманітних газів з поверхнею твердого тіла, процесів плазмохімічного травлення структур ВІС, зокрема діелектриків, металів, полікремнію, силіцидів, а також для дослідження тонких приповерхневих шарів твердих тіл товщиною  $0,5 \div 5$  нм.

### 8.1 Принципи фотоелектронної спектроскопії твердих тіл

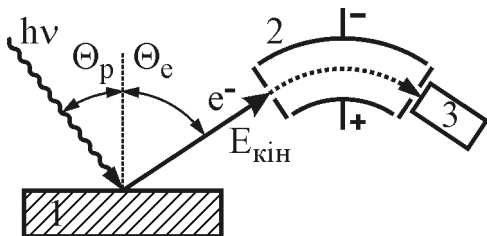
Фотоелектронна спектроскопія полягає у вимірюванні кінетичної енергії електронів (3), вибитих з різних енергетичних рівнів атома за допомогою монохроматичного рентгенівського чи ультрафіолетового випромінювання (рис. 8.1). Для порівняння на рисунку також показані інші види взаємодії рентгенівського (чи ультрафіолетового) випромінювання з електронами, що перебувають на енергетичних рівнях атома речовини. В якості джерела квантів (1) використовують традиційні рентгенівські трубки, газорозрядні гелієві УФ-лампи, а також синхротронне випромінювання, за допомогою якого можна значно підвищити монохроматичність та потужність первинного пучка променів.

У рентгенівській абсорбційній спектроскопії досліджують поглинання



**Рис. 8.1.** Види взаємодії рентгенівського випромінювання з атомом речовини. 1) кванти рентгенівського (ультрафіолетового, синхротронного) випромінювання; 2) перехід електрона з внутрішньої орбіти на вищі внаслідок поглинання рентгенівського кванта; 3) емітований фотоелектрон ФЕС; 4, 5) перехід електрона з вищих орбіт на внутрішні та випромінювання рентгенівських квантів у результаті цього переходу; 6) Оже-електрони. Штрихові орбіти не заповнені електронами, суцільні – заповнені

рентгенівського випромінювання з довжиною хвилі, що відповідає переходу електрона (2) з внутрішніх на зовнішні орбіти. Перехід збудженого електрона у зворотному напрямі (4) супроводжується випромінюванням характеристичного рентгенівського кванту (5) і використовується для дослідження методом рентгенівської емісійної спектроскопії. В деяких випадках такий перехід може бути безвипромінювальним із передаванням енергії іншому, так званому Оже-електрону (6), який покидає атом. Це явище використовують у методі Оже-спектроскопії, розглянутому в розділі 9.



**Рис. 8.2.** Схема отримання фотоелектронного спектру. 1) взірець; 2) аналізатор; 3) детектор

У деяких випадках рентгенівське збуджуюче випромінювання може бути поляризованим (P). В такий спосіб отримують фотоелектронні спектри з поляризованими спінами ( $\sigma$ ), які дають додаткову важливу інформацію щодо магнітних властивостей твердого тіла.

Кінетична енергія вибитого фотоелектрона, відповідно до закону збереження енергії (закон фотоефекту), визначається як

$$E_{\text{кін}} = h\nu - E_{\text{вих}}, \quad (8.1)$$

де  $E_{\text{вих}}$  – енергія, необхідна для того, щоб електрон покинув атом. Енергія виходу тісно пов'язана з іншою важливою характеристикою електронів в атомі речовини взірця – енергією зв'язку  $E_{\text{зв}}$ , яка чисельно рівна зміні енергії

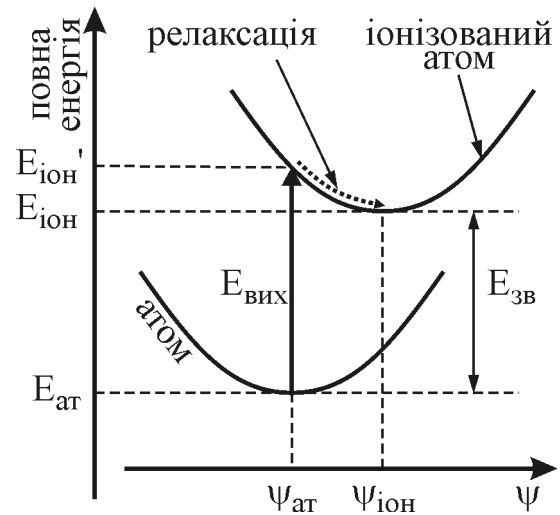
атома внаслідок видалення електрона з вибраної орбіти.

Слід зауважити, що процес видалення електрона відбувається в декілька етапів (рис. 8.3). Електрон, взаємодіючи з квантом та отримавши енергію  $h\nu$ , покидає свою орбіту, якщо надана йому енергія перевищує роботу виходу електрона з атома, причому кожній орбіті відповідає власне значення роботи виходу. Після видалення електрона з орбіти на ній утворюється вакансія; енергія іонізованого атома змінюється (до  $E_{i\text{он}}$ ), що відповідає збудженому іонізованому стану. Видалення одного електрона з атома призводить до змін поля поблизу вакансії та збурення одноелектронних хвильових функцій  $\Psi$  (спін-орбіталей) усіх інших електронів. Упродовж деякого часу відбувається релаксація спін-орбіталей електронів, у результаті чого енергія системи електронів знову сягає мінімуму ( $E_{i\text{он}}$ ). Енергія зв'язку електрона на відповідній орбіті власне і є різниця між енергією атома до і після іонізації та наступної релаксації іонізованого атома:  $E_{зв} = E_{i\text{он}} - E_{\text{ат}}$ .

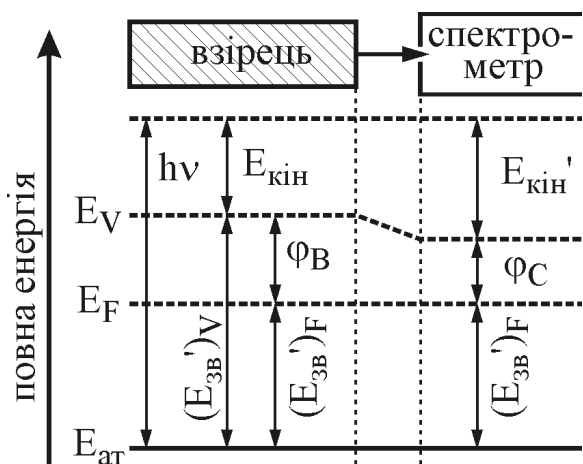
Таким чином, енергія виходу електрона з орбіти дещо перевищує його енергію зв'язку на цій орбіті, якщо час, упродовж якого відбувається іонізація, малий порівняно з часом релаксації. Якщо ж навпаки, час релаксації менший від часу іонізації, то  $E_{зв} \approx E_{\text{вих}}$ , що слід враховувати для теоретичних розрахунків енергії зв'язку іонізованого атома. Зазвичай, швидше відбувається релаксація спін-орбіталей внутрішніх орбіт, особливо для атомів із більшою масою.

Іонізований атом з електронною вакансією на орбіті є нестабільним, оскільки електрон з вищих орбіт через доволі короткий час займає вакансію, випромінюючи кванти або збуджуючи фонони (теплові коливання ґратки). В результаті цього іонізований атом перетворюється в позитивно заряджений іон, який може перебувати в такому стані як завгодно довго (до приєднання зовнішнього електрона). Зазвичай, час переходу зі збудженого стану в стабільний набагато довший від часу релаксації електронних спін-орбіталей.

За допомогою методу ФЕС визначають власне роботу виходу електрона  $E_{\text{вих}}$ , яку інколи позначають  $E_{зв}'$ , тобто як енергію зв'язку, що відповідає "замороженим", нерелаксованим орбіталям. Абсолютне значення енергії зв'язку навіть для вибраних електронних рівнів (наприклад, К чи L) дуже залежить від виду атомів, з яких складається взірець, тому відлік енергії зв'язку здійснюють відносно деякого нульового рівня. Для теоретичних розрахунків за нульовий рівень вибирають енергію вільного електрона у вакуумі, а енергії електронних рівнів  $(E_{зв}')_V$  відраховують у зворотному



**Рис. 8.3.** Зміна енергії атома внаслідок емісії фотоелектрона і співвідношення між роботою виходу електрона та його енергією зв'язку



**Рис. 8.4.** Визначення енергії зв'язку  $(E_{зв}')_F$  з вимірювання кінетичної енергії фотоелектронів  $E_{кін}'$

(від'ємному) напрямі. Однак навіть у цьому випадку експериментальне вимірювання енергії зв'язку є досить складним завданням, оскільки нульовий рівень вакууму визначається енергією незв'язаного, вільного електрона з нульовою кінетичною енергією, що на практиці важко забезпечити і виміряти. Тому енергію зв'язку електронів окремого атома  $(E_{зв}')_F$  відраховують відносно значення енергії Фермі кристала  $E_F$ , яка відрізняється від енергії вільного електрона у вакуумі на величину роботи виходу електронів із взірця  $\phi_B$  (рис.8.4), тобто

$$(E_{зв}')_V = (E_{зв}')_F + \phi_B. \quad (8.2)$$

Однак, навіть якщо заземлити взірець і спектрометр (тобто зрівняти їхні рівні Фермі), то в просторі між ними завжди існуватиме деяке електричне поле, зумовлене різницею робіт виходу електронів із взірця  $\phi_B$  та з матеріалу спектрометра  $\phi_C$ . В результаті цього кінетична енергія електрона  $E_{кін}'$  в камері спектрометра дещо відрізняється від тієї енергії  $E_{кін}$ , яку він набув, покидаючи взірець (фактично, потенціал вакууму в камері спектрометра зміщується на величину  $\phi_B - \phi_C$ ). Експериментально ми реєструємо  $E_{кін}'$ , а не  $E_{кін}$ . Якщо вибрати рівень Фермі за початок відліку, то закон збереження енергії слід записати у такому вигляді:

$$(E_{зв}')_F = h\nu - E_{кін}' - \phi_C, \quad (8.3)$$

де  $\phi_C$  – робота виходу для речовини, з якої виготовлено спектрометр. На практиці величини  $h\nu$  і  $\phi_C$  об'єднують в єдину константу спектрометра, що дозволяє за вимірним значенням  $E_{кін}'$  одразу ж отримати значення  $(E_{зв}')_F$ , а використовуючи (8.2) –  $(E_{зв}')_V$ .

Отримане в такий спосіб значення енергії зв'язку насправді дещо відрізняється від реальної величини  $E_{зв}$ , яку отримують з урахуванням релаксацій. Різниця між ними може сягати декількох відсотків, що для внутрішніх електронних оболонок означає похибку в декілька сотень еВ. Тому в практичній фотоелектронній спектроскопії вказують як виміряну енергію зв'язку відносно рівня вакууму  $(E_{зв}')_V$ , так і обчислену з поправкою на релаксацію  $E_{зв}$ .

Звісно, отримати енергію зв'язку електрона можна і за допомогою дослідження поглинання рентгенівського випромінювання, однак у цьому разі завжди є суттєва неточність, пов'язана з невизначеністю енергії межі крайового поглинання рентгенівських променів, відносно якої визначають енергії всіх електронних рівнів атома. Метод ФЕС усуває цей недолік, оскільки енергія електронів відраховується від рівня вакууму, що дозволяє значно підвищити точність вимірювань. Крім того, можна спостерігати ряд



нових піків, недоступних для дослідження за допомогою рентгенівського поглинання. Причиною їх появи може бути мультиплетне розщеплення, багатоелектронні процеси або характеристичні втрати енергії. Такі піки ускладнюють інтерпретацію отриманих спектрів, хоча, з іншого боку, є джерелом додаткової інформації.

Ще більше інформації, порівняно з абсолютною енергією зв'язку, можна отримати із вимірювань хімічного зсуву  $\Delta E_{\text{хім}}$  енергетичного рівня, який виникає в результаті взаємодії різних станів зв'язаних атомів. Величина хімічного зсуву може сягати декількох електронвольт. Оскільки методом РФЕС з використанням стандартних спектрометрів можна визначити положення основних рівнів з точністю до 0,05 eV, то для більшості хімічних сполук цей метод є ефективним засобом дослідження типу хімічного зв'язку. Хімічний зсув електронних станів конкретного атома в різних сполуках може залежати від стану окиснення, особливостей найближчого оточення, стехіометрії тощо. При цьому основний внесок дає не стільки сам валентний зв'язок між атомами, скільки індукційний ефект віддалених атомів. Хімічний зсув (різниця в енергії зв'язку) основних рівнів атомів одного сорту в двох різних сполуках А і В визначається як:

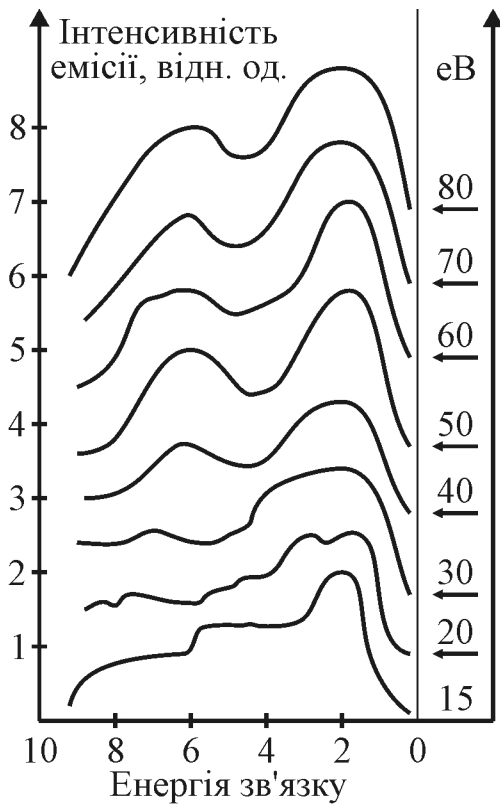
$$\Delta E_{\text{хім}}(A, B) = k(Q_A - Q_B) + (V_A - V_B) - (E_{\text{рел}A} - E_{\text{рел}B}), \quad (8.4)$$

де  $Q$  – заряд на атомі (іоні) відносно нейтрального атома,  $V$  – потенціал Маделунга, який визначає вплив найближчого оточення в кристалі (крім електронів і ядра власного атома) на енергію зв'язку електрона,  $E_{\text{рел}}$  – енергія релаксації (внутрішня і зовнішня), викликана поляризаційним впливом основних і валентних дірок на оточуючі електрони.

Для більшості елементів та широкого ряду сполук значення енергії зв'язку основних рівнів виміряні та зведені в таблиці. Однак, незважаючи на значну кількість проведених досліджень та вимірювань, наведені в літературних джерелах енергії зв'язку одних і тих же рівнів часто відрізняються на величину до 1 eV, що вказує на великі труднощі визначення їхніх абсолютних значень.

Дослідження енергетичних рівнів валентних електронів та структури валентних зон тривалий час проводили тільки за допомогою УФЕС. Завдяки вдосконаленню експериментального обладнання, тепер можна отримувати спектри валентних рівнів твердих тіл також методом РФЕС, хоча переріз іонізації валентних електронів рентгенівським випромінюванням є незначним, а роздільна здатність методу менша, ніж у випадку збудження ультрафіолетовими променями. Перевагою РФЕС є набагато простіша інтерпретація рентгенівських спектрів. При цьому особливо важливо забезпечити монохроматичність рентгенівського випромінювання не стільки для підвищення роздільної здатності, скільки для зменшення спотворень спектрів валентних зон, зумовлених накладанням лінійчатого (характеристичного) та неперервного (гальмівного) спектрів випромінювання.

Перевагою рентгенівського збудження перед ультрафіолетовим є те, що переріз фотоіонізації орбіталей в обмеженому енергетичному діапазоні



**Рис. 8.5.** Еволюція УФЕС-спектру валентної зони Au залежно від енергії збуджуючого випромінювання

спектрах спостерігається велика кількість піків та особливостей, які неможливо виявити за допомогою звичайних (інтегрованих за кутом) фотоелектричних спектрів. ФЕСКР-спектри отримують шляхом зміни одного з кутів (полярного  $\Theta$  чи азимутального  $\Phi$ ), під яким реєструють фотоелектрони, емітовані з поверхні монокристалічних взірців. Такий спектр залежить не тільки від енергії зв'язку електронів на енергетичному рівні, але і від кристалічної симетрії взірця. Фізичні основи методу ФЕСКР дещо легше зрозуміти, якщо розглянути вектор імпульсу фотоелектронів.

Величина паралельної поверхні компоненти імпульсу фотоелектрона, що покинув поверхню взірця, з врахуванням вектора оберненої ґратки, становить:  $p_{\parallel} = k_{\parallel} + h$ . При цьому  $k_{\parallel}$  є компонентою вектора хвильового числа початкового стану. Величина  $p_{\parallel}$  визначається кінетичною енергією фотоелектрона:

$$|p_{\parallel}| = \sqrt{2m \cdot E_{\text{кін}} / (\hbar^2 \sin\Theta)}. \quad (8.5)$$

Значення цієї компоненти імпульсу залежить від трансляційної симетрії вздовж поверхні кристала, а кутова апертура енергоаналізатора  $\Delta\Theta$  визначає величину її похибки  $\Delta p_{\parallel}$ :

$$|\Delta p_{\parallel}| = \sqrt{2m \cdot E_{\text{кін}} / \hbar^2} \cdot \cos\Theta \cdot d\Theta. \quad (8.6)$$

змінюється в незначних межах, завдяки чому електронні стани поблизу рівня Фермі не спотворюють спектрів, тоді як збудження ультрафіолетовими променями призводить до сильного спотворення інтенсивності внаслідок суттєвої зміни перерізу іонізації. Відносні інтенсивності спектрів валентної зони сильно залежать від енергії збуджуючого випромінювання, як показано на рис. 8.5 для УФЕС спектра валентної смуги золота. Як можна побачити, форма піку, зумовлена вказаними вище чинниками, сильно залежить від енергії збудження, що ускладнює процес розшифрування таких спектрів.

Чинне місце серед методів ФЕС займає так звана фотоелектронна спектроскопія з кутовим розділенням (ФЕСКР), яку широко використовують завдяки значному об'єму отримуваної інформації. Інша назва цього методу – рентгенівська фотоелектронна дифракція (РФД), дещо точніше передає особливості його застосування. В ФЕСКР-

Все це означає, що за допомогою методу ФЕСКР можна аналізувати структурні позиції атомів виділеного виду. Крім того, можна встановлювати позиції атомів одного виду, які перебувають в різних хімічних станах. Власне тому ФЕСКР-спектри ефективно використовують для вивчення електронних структур сполук із шаруватою кристалічною структурою надграток.

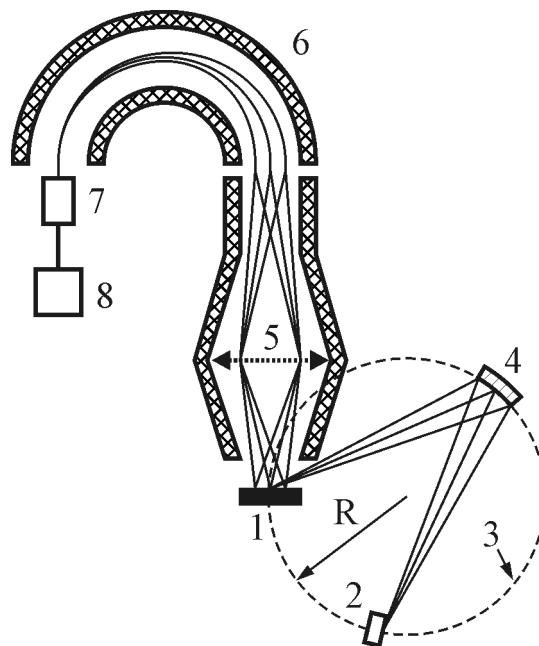
## 8.2. Обладнання для отримання спектрів ФЕС

Фотоелектронний спектрометр складається, головним чином, із 4-х основних елементів: джерела монохроматичного випромінювання, вакуумної камери для розміщення взірців, в якій передбачено можливість приготування їхньої поверхні до експерименту, енергоаналізатора фотоелектронів та системи реєстрування сигналів на базі персонального комп'ютера. На рис. 8.6, як приклад, зображено схему промислового рентгенівського фотоелектронного спектрометра HP 5950A.

В якості джерел збуджуючого випромінювання використовують рентгенівські трубки, ультрафіолетові гелієві лампи, а також дедалі частіше синхротронне випромінювання. Енергія квантів джерела випромінювання визначає діапазон енергій зв'язку фотоелектронів, за допомогою яких формують спектр. В табл. 8.1 наведені основні характеристики типових джерел випромінювання.

Недоліком УФЕС є обмежений спектральний діапазон, що не дозволяє здійснювати хімічний аналіз поверхні та аналізувати внутрішні електронні рівні. Однак для вивчення електронних структур валентних зон цей метод забезпечує високу роздільну здатність, оскільки випромінювання гелієвої лампи має високу монохроматичність (ширина лінії не перевищує 17 меВ).

В методі РФЕС джерелом випромінювання є рентгенівська трубка з одним із анодів: Y, Ti, Cu, Mg, Al, Ag, Cr та Zr. При цьому використовуються  $L\alpha$ - та  $K\alpha$ -випромінювання. На відміну від УФЕС діапазон досліджуваних енергій набагато ширший: від нуля (рівня Фермі) до 8048,0 еВ ( $CuK\alpha$ ). Це дозволяє здійснювати якісний аналіз на наявність тих чи інших елементів на поверхні, визначати її хімічний склад, встановлювати ступінь окиснення елементів та досліджувати електронну структуру поблизу рівня Фермі. Енер-



**Рис.8.6.** Принципова схема промислового фотоелектронного спектрометра HP 5950A: 1) взірець; 2) джерело рентгенівських променів; 3) коло Роуланда; 4) монохроматор; 5) фокусуюча система; 6) аналізатор електронів; 7) багатоканальний детектор; 8) блок відображення та запису результатів

гетична роздільна здатність РФЕС дещо нижча, ніж у випадку УФЕС, оскільки ширина ліній рентгенівського випромінювання становить  $0,68 \div 3,8$  еВ. Тому найчастіше використовують випромінювання  $MgK\alpha$  та  $AlK\alpha$ , які забезпечують достатньо високу енергію кванта та менші значення ширини лінії (див. табл. 8.1). Крім того, для підвищення роздільної здатності застосовують високоефективні монокристалічні монохроматори, які дозволяють також позбутися паразитних сателітарних ліній і підвищити відношення сигнал/шум.

**Таблиця 8.1.** Характеристики джерел випромінювання, які використовують у фотоелектронних спектрометрах

№ п/п	Лінія	Енергія, еВ	Ширина лінії, еВ	№ п/п	Лінія	Енергія, еВ	Ширина лінії, еВ
Ультрафіолетове випромінювання				5	$YL\alpha$	1922,6	1,5
1	He I	21,2	0,003	6	$ZrL\alpha$	2042,4	1,6
2	He II	40,8	0,017	7	$AgL\alpha$	2984,3	2,6
Рентгенівське випромінювання				8	$TiK\alpha$	4510,9	2,0
1	$TiL\alpha$	395,3	3,0	9	$CrK\alpha$	5414,8	2,1
2	$CuL\alpha$	929,7	3,8	10	$CuK\alpha$	8048,0	2,6
3	$MgK\alpha$	1253,6	0,68	Синхротронне випромінювання			
4	$AlK\alpha$	1486,6	0,83	1	-	$0,1 \div 15000$	$0,02 \div 0,3$

Найбільш досконалим джерелом рентгенівського випромінювання є гальмівне випромінювання синхротронних прискорювачів електронів. Це джерело універсальне – воно дозволяє формувати рентгенівські кванти в енергетичному діапазоні від нуля до одиниць кілоелектронвольт з дуже вузькою шириною лінії випромінювання, яка може сягати 20 меВ та забезпечує високу інтенсивність рентгенівського пучка. Синхротронне випромінювання дозволяє поєднувати переваги УФЕС та РФЕС методів, а також збільшити енергетичну глибину аналізу до  $5 \div 15$  кеВ. Недоліком синхротронного випромінювання є те, що для його отримання необхідне спеціальне дороге обладнання, тому такі вимірювання можна здійснювати тільки в спеціальних дослідницьких центрах, яких на тепер у світі налічується більше сорока, зокрема два з них – в Україні (м. Київ, Український національний синхротронний центр науки, технології та охорони здоров'я та м. Харків, Харківський фізико-технічний інститут).

У камері взірця розміщується тримач, який повинен забезпечувати ряд функцій: переміщення взірця в трьох перпендикулярних напрямках та його обертання за азимутальним  $\Phi$  та полярним  $\Theta$  кутами в якомога більшому діапазоні кутів (типові значення  $\Phi$ :  $0 \div 360^\circ$ ,  $\Theta$ :  $20 \div 80^\circ$ ). Крім того, такий тримач повинен вільно переміщуватися з камери вимірювання в камеру приготування поверхні в умовах надвисокого вакууму, а також в камеру шлюзування. Вакуум у камері взірця повинен задовільняти надзвичайно високим вимогам ( $10^{-7} \div 10^{-10}$  Па), як і для молекулярно-променевої епітаксії.

Такий вакуум забезпечують за допомогою іонних, Ті-сублімаційних, турбомолекулярних та високопродуктивних дифузійних pomp.

Після джерела випромінювання енергетичний аналізатор є другим за важливістю компонентом спектрометра. В теперішній час широкого застосування набули електростатичні енергетичні аналізатори, виготовлені з високоточних циліндричних або сферичних пластин. Електрони, що потрапили в аналізатор через вхідну апертуру, рухаються за траєкторією (орбітою), форма якої визначається їхньою кінетичною енергією, законами електронної оптики, електричним полем між пластинами та геометрією аналізатора. Енергетичний спектр фотоелектронів отримують шляхом зміни відхиляючого поля пластин або ж за допомогою зміни гальмівного поля, що обмежує вхід електронів у аналізатор. Важливим параметром аналізатора є його енергетична роздільна здатність  $\Delta E/E$ , де  $\Delta E$  – ширина енергетичного розподілу монохроматичних електронів після їх проходження через аналізатор,  $E$  – їхня енергія.

В сучасних аналізаторах відношення  $\Delta E/E$  сягає 0,02%. Це дозволяє розділити та окремо зареєструвати два електрони, енергія яких становить приблизно 1 кеВ, а різниця в енергії – всього 0,2 еВ. Звісно, такий пристрій потребує високочутливих детекторів, в якості яких використовують мікроканальні пластини, що підвищує загальну ефективність детектування аналізатора майже на порядок. Електронна система, яка реєструє сигнал детектора, зазвичай складається з попереднього підсилювача, лічильника та комп'ютера, за допомогою якого здійснюють математичне опрацювання результатів вимірювань.

### **8.3. Отримання ФЕС- (ЕСХА)-спектрів**

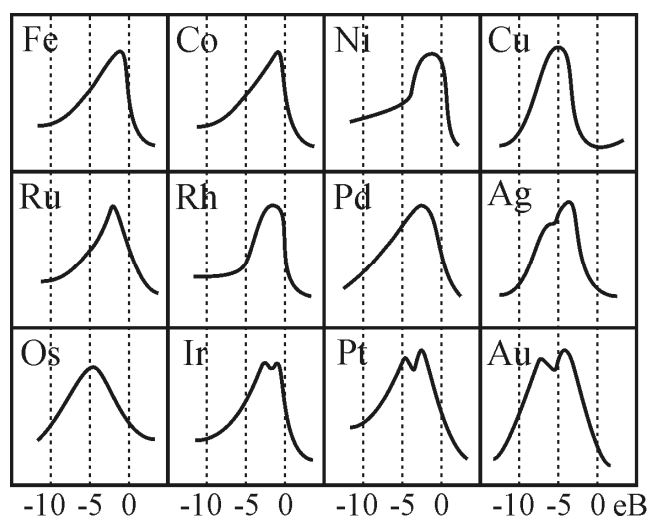
Слід зауважити, що всі сучасні методи електронної спектроскопії твердого тіла для отримання інтенсивного сигналу, точного реєстрування кількості фотоелектронів та визначення енергії виходу передбачають певну технологічну процедуру приготування взірців, яка повинна розглядатися як важливий етап експерименту. Відомо, що 30% усіх електронів електронного спектру, який містить інформацію про приповерхневі шари глибиною до 1 нм (стала ґратки  $\approx 0,4$  нм), становлять електрони верхнього атомного шару. Це означає, що атомарні забруднення або зміни в цьому шарі (або на його поверхні) є достатніми, щоби значно спотворити електронний спектр. З цієї точки зору приготування атомарно-чистої поверхні взірця для фотоелектронних вимірювань є надзвичайно важливим технологічним завданням, від якого залежать якісні та кількісні показники експерименту. Власне тому розглянемо ряд способів приготування такої поверхні.

Розрізняють дві групи способів, а саме: отримання нової поверхні та видалення забруднених (пошкоджених) шарів. До першої групи належить відколювання монокристалічного взірця вздовж поверхні ґратки з малими індексами. Якщо це відколювання здійснювати в надвисокому вакуумі, то отримуємо плоску та чисту поверхню певної орієнтації, придатну для високоякісних фотоemisійних вимірювань. Однак тут слід враховувати

активність новоутвореної поверхні до залишкових газів робочого об'єму. Наприклад, Si чи GaAs надзвичайно легко адсорбують такі залишкові гази завдяки незадіяним вільним зв'язкам, тому навіть в надвисокому вакуумі порядку  $10^{-8}$  Па відбувається наростання монокристалічного шару за відносно короткий час. До способів другої групи належить приготування взірця за допомогою осадження чи напилення, хоча з точки зору чистоти і стехіометрії отримують уже цілком іншу, нову поверхню. Можливості застосування обох цих груп способів достатньо обмежені, вони потребують додаткового устаткування для відколювання чи напилення, об'єднаного з вимірювальним робочим об'ємом спектрометра, тому приготування взірців здійснюють безпосередньо в самій вакуумній камері.

Найчастіше застосовують спосіб приготування взірців шляхом іонного травлення чи розпилення за допомогою високоенергетичних іонів інертних газів ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{He}^+$ ). Практично всі промислові фотоелектронні спектрометри обладнані гарматами для іонного травлення взірців. У процесі розпилення атоми чи молекули верхніх приповерхневих шарів видаляються з поверхні під дією прискорених іонів інертного газу. Це дозволяє, залежно від величини іонного струму, прискорюючої напруги та матеріалу взірця, видалити з поверхні небажані моноатомні шари за відносно короткий час. У результаті іонного травлення, особливо за високих напруг ( $1 \div 10$  кВ), поверхня взірців дещо спотворюється, оскільки побічною дією процесу іонного травлення є аморфізація поверхні.

Розглянемо тепер особливості фотоemisійних спектрів чистих металів, які продемонстровані на рис. 8.7. Дослідження валентних зон перехідних металів відноситься до перших комплексних робіт, виконаних за допомогою спектрометрів з високою роздільною здатністю. На рис. 8.7 видно, що спектри легких перехідних металів є доволі простими та мають тільки один пік високої інтенсивності на нижньому краї d-зони, зумовлений зменшенням

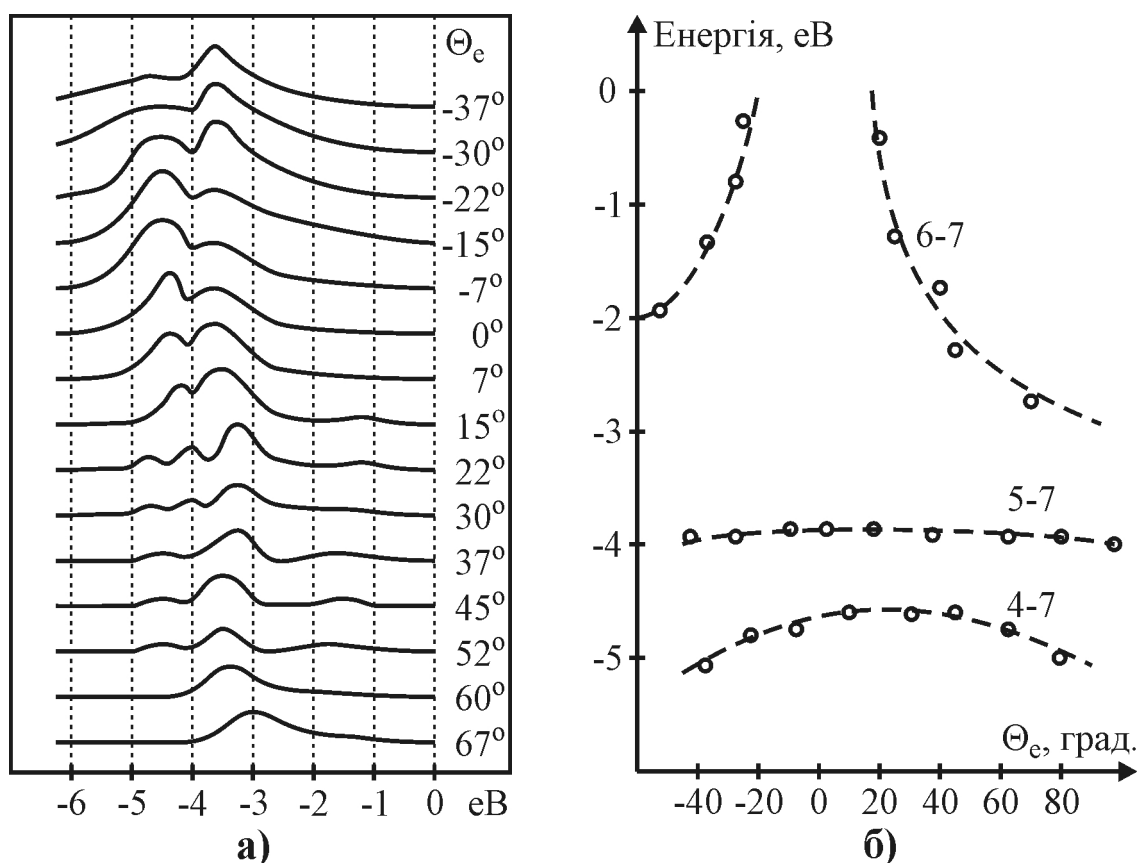


**Рис. 8.7.** Спектри валентної смуги перехідних металів, отримані методом РФЕС

величини перерізу іонізації. Також можна побачити, що три метали з найсильнішим спин-орбітальним (LS) зв'язком – Ir, Pt та Au є такими металами, в яких спостерігається дублетна структура валентної зони. Величина цього розщеплення не залежить від внеску LS-зв'язку. Зокрема для золота енергетичне розділення становить приблизно 3 еВ, що вдвічі більше, ніж відстань між рівнями  $d_{3/2}$ - $d_{5/2}$  окремого атома Au. Використовуючи рентгенівські фотоелектронні спектри, можна встановити структуру валентної зони цих металів.

В міру вдосконалення вакуумних систем та з підвищенням роздільної здатності появилася можливість ще точнішого визначення тонкої структури валентної смуги. Такі вимірювання спектрів РФЕС проводились на взірцях металів із високою хімічною активністю, зокрема Mg, Al, а також рідкісноземельних (РЗМ) Gd, Dy та Er. В результаті проведених експериментальних досліджень було отримано важливу інформацію щодо їхньої електронної структури. Такі характеристики, як енергетична ширина і форма валентної зони та густина станів поблизу рівня Фермі визначають уже макроскопічні електричні та магнітні властивості цих металів. Важливою умовою проведення таких експериментів є забезпечення вакууму в камері на рівні  $6 \cdot 10^{-10}$  Па.

Можливості фотоелектронної спектроскопії з кутовим розділенням демонструє рис. 8.8, а, на якому наведені УФЕС-спектри Ag, отримані в площині (110) для різних кутів реєстрування електронів. Для збудження фотоелектронів використовували ультрафіолетове випромінювання з енергією квантів 10,2 еВ. Енергетичне положення отриманих піків та їхніх особливостей залежно від кута реєстрування  $\Theta_e$  подано на рис. 8.8, б. Для кожного з піків обчислювали значення хвильового числа  $R_{||}$ , після чого



**Рис. 8.8.** Фотоелектронні спектри Ag, отримані з кутовим розділенням ( $\Theta_p = 45^\circ$ ) в напрямі (111) залежно від кута  $\Theta_e$  (а). Енергетичні положення піків порівнюються з відповідними обчисленими змінами енергетичних смуг (4-7), (5-7), (6-7) (б)

визначали програму пошуку в зоні всіх переходів уздовж лінії  $R_{||} = \text{const}$  з вертикальною енергією переходу від 10,2 еВ. Теоретично обчислена зміна енергії в зоні початкового стану показана на рис. 8.8, б пунктирною лінією. Експериментально отримані положення піків достатньо близькі до теоретичних, що свідчить про хороше узгодження між ними, а відхилення не перевищують  $0,1 \div 0,2$  еВ.

Глибина, в межах якої можна отримати інформацію щодо фотоелектронних властивостей твердого тіла (інформаційна глибина), визначається середньою довжиною вільного пробігу електрона і залежить від його кінетичної енергії. На тепер уже розраховані та побудовані відповідні номограми залежності довжини вільного пробігу фотоелектронів від їхньої кінетичної енергії для різних металів та сполук.

Метод ФЕС (ЕСХА) одночасно з Оже-спектроскопією широко застосовують для вивчення процесів корозії в технології тонких плівок, зокрема алюмінію та його сплавів у тонкоплівковій металізації структур ВІС, оскільки цей метод має високу поверхневу чутливість на рівні  $10^{-4} \div 10^{-5}\%$ .

#### **8.4. ЕСХА як метод аналізу**

За допомогою ФЕС (ЕСХА) можна отримати таку інформацію:

– за кінетичною енергією або енергією зв'язку фотоелектронів можна визначити хімічні елементи та сполуки на поверхні взірця (кількісний і якісний аналіз);

– за інтенсивністю або за співвідношенням інтенсивностей можна оцінити концентрацію компонентів чи кількісні співвідношення між ними (кількісний аналіз);

– також можна отримати розподіл елементів та сполук за глибиною. Для шарів, рівних глибині виходу фотоелектронів, інформація щодо розподілу елементів не спотворюється, для аналізу глибших шарів необхідно застосувати інші методи.

Важливою особливістю фотоелектронної спектроскопії, порівняно з іншими методами, є незначна глибина, з якої отримують інформацію. Для електронно-променевого мікроаналізу та рентгенофлуоресцентної спектроскопії вона становить декілька мікрометрів, а з використанням довгохвильових характеристичних рентгенівських ліній зменшується до глибин  $0,1 \div 1$  мкм. Для електронного спектрометра HP 5950A площа аналізованої поверхні становить  $5 \times 1$  мм. Якщо середню густину матеріалу взірця вважати рівною  $10 \text{ г/см}^3$ , а глибину аналізу – 2 нм, то маса матеріалу, що бере участь в аналізі, становить всього  $10^{-7}$  г. Для порівняння, у випадку рентгенофлуоресцентного аналізу чи електронно-променевого мікроаналізу необхідні величини становлять  $10^{-3}$  і  $10^{-4}$  г відповідно.

Незначна глибина виходу електронів робить метод ЕСХА особливо чутливим до поверхневих забруднень, тому для його практичного застосування необхідно ретельно очищувати поверхню взірця.



## 8.5. Аналіз борофосфоросилікатного скла методом іонно-фотонної спектроскопії

Використання борофосфоросилікатного скла (БФСС) для міжшарової ізоляції багаторівневих ВІС зумовлено можливістю проведення планаризації розташованих нижче рівнів шляхом низькотемпературного оплавлення склоподібних покриттів. Температура плавлення і стабільність фізичних властивостей БФСС визначаються вмістом в склі борного та фосфорного ангідридів. Оптимальні величини масових концентрацій  $B_2O_3$  і  $P_2O_5$  належать доволі вузькому діапазону ( $2 \div 10\%$ ), що зумовлює необхідність контролю складу шарів БФСС. Зазвичай, вміст  $B_2O_3$  і  $P_2O_5$  в склі визначають за допомогою хімічно-спектрального аналізу або інфрачервоного поглинання. Однак перший метод не володіє достатньою точністю, локальністю та експресністю, а застосування другого не дає можливість отримувати дані щодо пошарового розподілу елементів і пов'язане з технічними труднощами аналізу субмікронних товщин у структурах ВІС.

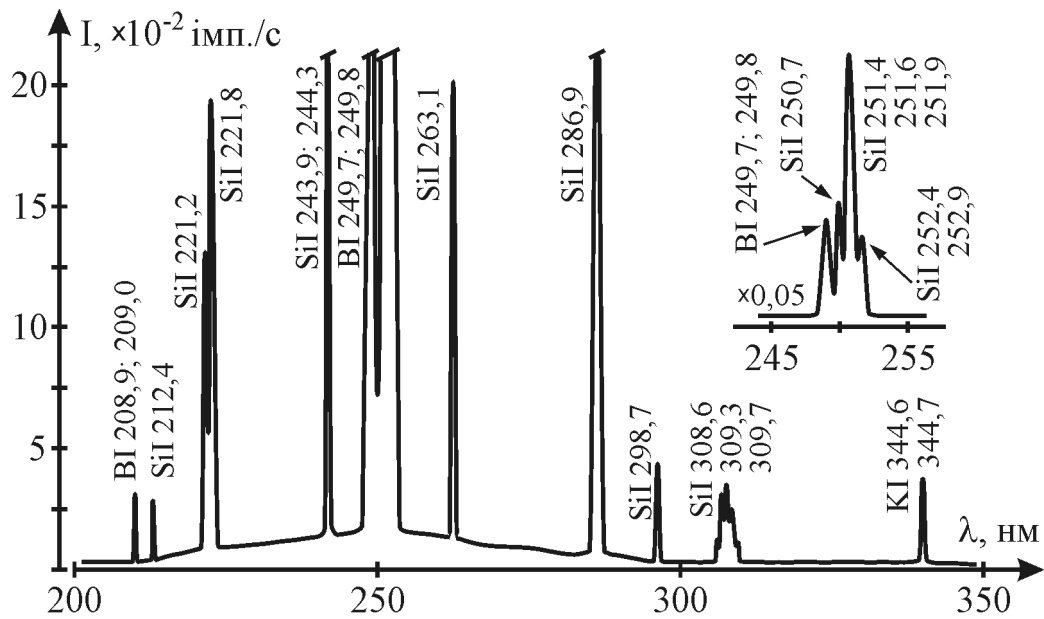
Для аналізу діелектричних покриттів, у тому числі БФСС, можна використовувати метод іонно-фотонної спектроскопії (ІФС), який базується на аналізі оптичного випромінювання частинок, що розпилюються прискореними іонами з поверхні твердого тіла. Однак через відсутність у публікаціях даних щодо спектрів випромінювань таких частинок неможливо, апріорі, оцінити інформативність ІФС-аналізу діелектричних покриттів.

У зв'язку з цим досліджено спектральний склад випромінювання, яке виникає в процесі розпилення шарів БФСС. Взірці з шарами БФСС було сформовано шляхом пірогенного окиснення самопоширюючого фронту горіння в динамічному потоці  $H_2 : O_2$  кремнійвмісної суміші з моносилану, фосфору та ефіру борної кислоти на Si-підкладки в реакторах як атмосферного, так і пониженого тиску. Для аналізу отриманих шарів БФСС взірці піддавали бомбуванню пучком іонів  $Ar^+$  з енергією 10 кеВ та густиною струму  $0,1 \div 0,2 \text{ mA/cm}^2$  під тиском  $5 \cdot 10^{-6} \text{ Па}$ .

Площа взірця, яку піддавали бомбуванню, становила  $1 \div 5 \text{ cm}^2$ . Оптичне випромінювання, що виникає під час розпилення частинок іонами аргону, аналізували за допомогою дифракційного монохроматора МДР-2 в діапазоні довжин хвиль  $200 \div 830 \text{ nm}$  та реєстрували системою підрахунку іонів із використанням фотопомножувача ФЕП-106.

Отримана спектрограма свічення демонструє, що основну кількість розпилених частинок становлять атоми кремнію, бору та фосфору, яким відповідають визначені лінії переходів. На рис. 8.9 показана частина спектрограми в діапазоні  $200 \div 350 \text{ nm}$ , на якій особливо чітко виділяються лінії кремнію та бору. (Лінії, що відповідають іншим елементам, зокрема фосфору, розміщені в суміжних діапазонах ІФС-спектру, не показаних на рис. 8.9). Використовуючи співвідношення між інтенсивністю піків, можемо локально визначати вміст легуючих компонент.

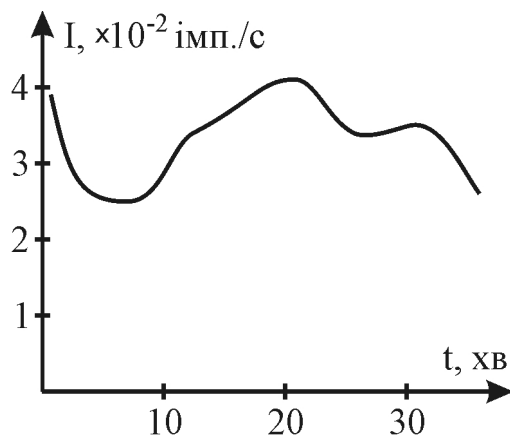
Завдяки наявності в спектрі атомарних ліній бору, кремнію, водню та фосфору за допомогою ІФС можна проводити пошаровий аналіз розподілу елементів у БФСС. Такий аналіз здійснюють шляхом вимірювання залеж-



**Рис. 8.9.** Спектрограма БФСС в ультрафіолетовому діапазоні, отримана методом ІФС

ності інтенсивності І ліній відповідних атомів від часу  $t$  іонного бомбування.

Різкий спад інтенсивності дублета ліній ВІ 208,9 і 209 нм (рис. 8.10) показує, що розпилення шару БФСС товщиною 0,5 ÷ 1,0 мм триває упродовж 25 ÷ 35 хв. За цей проміжок часу інтенсивність випромінювання розпилених атомів бору не є стала, причому відношення максимальної та мінімальної інтенсивностей перебуває в межах 1,5 ÷ 2. Якщо вважати інтенсивність випромінювання атомів прямопропорційною концентрації відповідного елемента в матриці БФСС, то можна зробити висновок, що розподіл бору в шарах БФСС після їхнього оплавлення має такий же характер, як і залежність інтенсивності І лінії від часу іонного розпилення (рис. 8.10).



**Рис. 8.10.** Залежність інтенсивності дублета ліній ВІ 208,9 та 209 нм від часу іонного розпилення БФСС товщиною 0,82 мкм

Оцінимо чутливість (межу виявлення) вказаного методу визначення бору в шарі БФСС. Для цього візьмемо до уваги, що рівню інтенсивності ліній дублета ВІ 208,9 і 209 нм відповідає в середньому 350 імп/с, а рівень шумів не перевищує 10 імп/с. Якщо вважати межею виявлення таку концентрацію бору в шарі БФСС, яка призводить до перевищення інтенсивності ліній дублета над шумом в 1,5 раза, та врахувати, що масова концентрація борного ангідриду в склі становить 10%, то отримаємо межу виявлення  $5 \cdot 10^{-2}\%$ . Якщо ж вимірювати інтенсивність ліній дублета ВІ 249,7 і 249,8 нм, яка приблизно в 40 разів

перевищує інтенсивність дублета ліній ВІ 208,9 і 209 нм, то межа виявлення становить вже  $10^{-3}\%$ , тобто того ж порядку, що і межа виявлення хімічно-спектральним методом ЕСХА. В аналогічний спосіб визначають вміст та розподіл інших атомів у шарах БФСС, зокрема фосфору. Таким чином, метод ІФС доцільніше застосовувати для аналізу шарів БФСС, оскільки він більш технологічний та експресний, до того ж не вимагає дорогого високовакуумного обладнання, як метод ЕСХА.

### 8.6. Неруйнівна багатоспектральна інфрачервона дефектоскопія підповерхневих шарів структур ВІС

Сучасні методи дефектоскопії підповерхневих шарів завдячують своєю появою бурхливому розвитку обчислювальної техніки, зокрема малогабаритним швидкодіючим комп'ютерам з великим об'ємом пам'яті. За допомогою цих методів отримують зображення дефектної структури оптично-непрозорих твердих матеріалів шляхом сканування поверхні збуджуючим випромінюванням оптичного діапазону з наступним кореляційним комп'ютерним опрацюванням сигналів, які реєструють чутливими сенсорами. Оскільки на сигнали сенсорів одночасно впливає ряд фізичних параметрів, то для розділення цих сигналів використовують різноманітні технічні та методичні прийоми, які достатньо складні, однак не завжди ефективні.

Для вимірювання в часі зміни температури опроміненої поверхні взірця в якості сенсорів інфрачервоного випромінювання доцільно використовувати багатоспектральні фотоприймачі на кшталт шаруватих структур, які реєструють випромінювання в декількох спектральних діапазонах з ідентичними просторово-частотними характеристиками. Потік теплового випромінювання від локально нагрітої ділянки взірця, проходячи через шарувату структуру фотоприймача, розділяється шарами за спектральними діапазонами, зумовлюючи фотосигнали на зовнішніх контактах шарів. Оскільки чутливі елементи розміщують на осі ходу променя, то відпадає необхідність в додаткових елементах для контрольованого розщеплення випромінювання, а також ретельного юстування сенсора.

Якщо на непрозорий взірець, наприклад, металеву плівку на ізолюючій підкладці, подати сфокусований ультракороткий імпульс ( $10^{-8}$  с) лазерного випромінювання, то відбувається локальне нагрівання його поверхні до температури  $T(x=0, \tau=0)$ . Якщо ж тепер теплове випромінювання ІЧ-діапазону від нагрітої поверхні взірця реєструвати багатоспектральним шаруватим фотоприймачем, то на зовнішніх виводах його  $i$ -го елемента буде появлятися фотосигнал, швидкість зміни якого  $dI^i/d\tau$ , зумовлена зміною температури поверхні взірця  $dT/d\tau$  з часом, записується у вигляді:

$$\frac{dI^i}{d\tau} = \left(\frac{A_0}{4}\gamma^2\right) \cdot \frac{dT}{d\tau} \cdot \int_{\lambda_i}^{\lambda_{i+1}} [\varepsilon \cdot \lambda \cdot \tau_0^i s^i(\lambda) \cdot \frac{\partial \omega_\lambda}{\partial T}] \cdot d\lambda, \quad (8.7)$$

де  $A_0$  – апертура збірної лінзи, яка встановлена між джерелом випромінювання та приймачем;  $\gamma$  – кутові розміри чутливих елементів шарової структури;  $T$  – абсолютна температура взірця;  $\varepsilon\lambda$  – випромінююча здатність

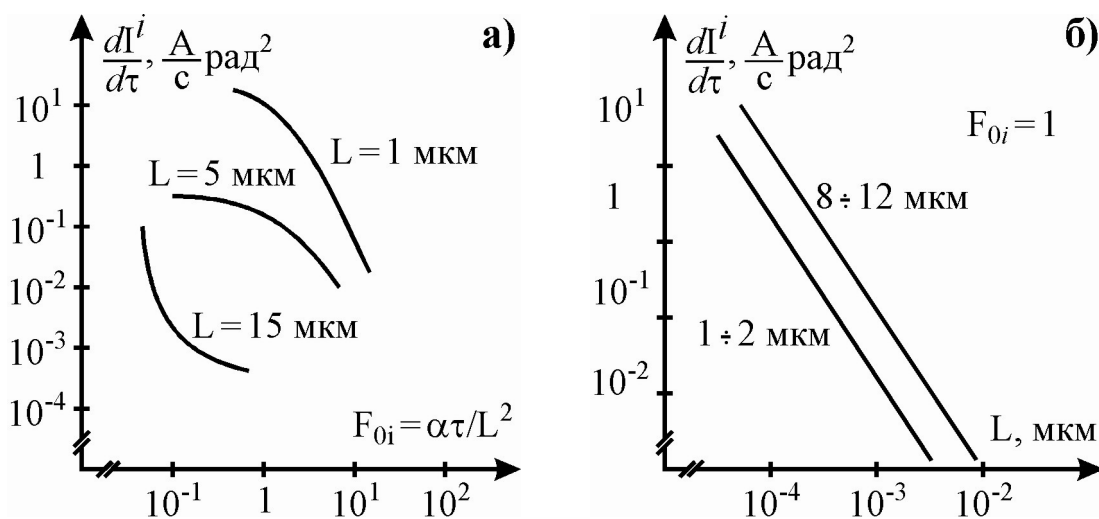
поверхні взірця;  $\tau_0^i$  – спектральний коефіцієнт пропускання для  $i$ -го елемента з урахуванням усіх  $i - 1$  просвітлюючих шарів;  $s^i(\lambda)$  – спектральна струмова чутливість  $i$ -го елемента;  $\omega_\lambda$  – спектральна густина потоку випромінювання джерела;  $\lambda_i - \lambda_{i+1}$  – спектральний діапазон чутливості  $i$ -го елемента.

Для прикладу розглянемо реєстрування випромінювання від локально нагрітої ділянки мідної плівки товщиною  $L$  на кремнієвій підкладці за допомогою тришарового фотоприймача, чутливого в спектральних діапазонах  $2 \div 5,4$  мкм (верхній шар),  $5,4 \div 8,8$  мкм (середній шар) і  $8,8 \div 12$  мкм (нижній шар). Для розрахунку залежностей  $dI^i/d\tau$  від коефіцієнта Фур'є  $F_{0i}$  використовувалась модель поширення тепла від плоского миттєвого джерела на необмеженій пластині. Експериментально отримані залежності, показані на рис.8.11, а, підтвердили відомі співвідношення:

$$\frac{S_\lambda(8-14 \text{ мкм})}{S_\lambda(3-5 \text{ мкм})} = 1,5 \div 2,0 \quad \text{та} \quad \frac{d\omega_\lambda/dT(8-14 \text{ мкм})}{d\omega_\lambda/dT(3-5 \text{ мкм})} = 8 \div 10$$

у діапазоні температур, які не перевищують  $T \leq 375$  К. У багатоспектральній дефектоскопії на основі шаруватих фотоприймачів досягають достатньо високої чутливості до слабких змін температури  $\Delta T$ , тобто така дефектоскопія краще виявляє невеликі та середні неоднорідності температури на малій глибині, ніж протяжні неоднорідності на значній глибині (рис. 8.11, б). Це означає, що шаруватий фотоприймач дозволяє контролювати тепловий режим елементів структур ВІС, які зазнають локального перегрівання (контакти, переходи, затвори тощо).

Таким чином, за допомогою багатоспектральної низькотемпературної ІЧ-дефектоскопії та сканування лазером поверхні взірця можна фіксувати як приповерхневі дефекти і неоднорідності, так і розподіл температурного поля в структурах ВІС з одночасним відображенням таких особливостей (в кольорі) на дисплеї ЕОМ.



**Рис. 8.11.** Залежність  $dI^i/d\tau$  від коефіцієнта Фур'є для різних товщин мідної плівки (а) та від її товщини за умови  $F_{0i} = 1$  (б)

### 8.7. Визначення поверхневого опору тонких імплантованих шарів за величиною відбиття інфрачервоного випромінювання

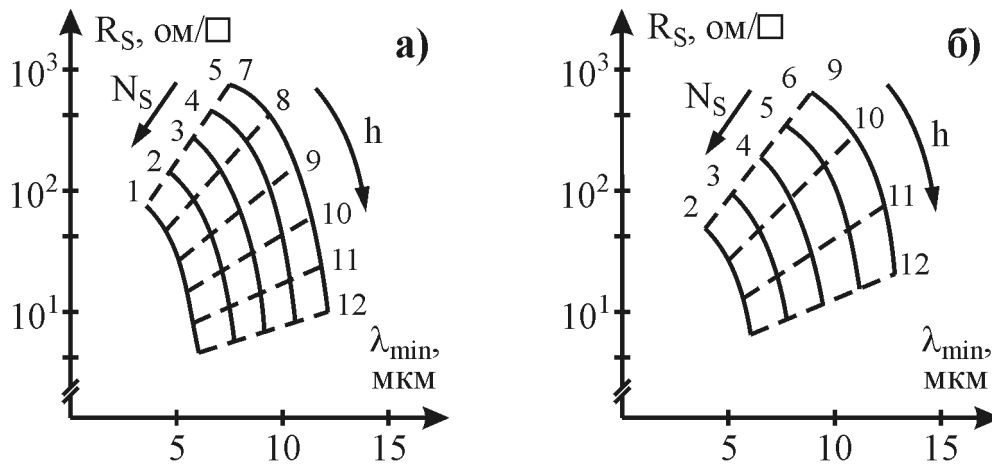
Поверхневий опір  $R_s$  імплантованих шарів вимірюють, зазвичай, стандартним 4-зондовим методом, який забезпечує достатню точність, надійність та експресність вимірювань. Однак застосування цього методу для контролю тонких імплантованих шарів вимагає періодичного калібрування устаткування та наявності прецизійного контактуючого пристрою для забезпечення фіксованого тиску зондів і відстані між ними. Ця проблема особливо актуальна у випадку екстремальних (малих або великих) значень поверхневого опору імплантованих шарів, які використовують, наприклад, для формування емітерних чи стік-витокових областей шляхом ретроградної імплантації, а також базових областей супер-бета-транзисторів операційних підсилювачів.

Одним із неруйнівних способів визначення електрофізичних параметрів тонких імплантованих шарів є метод, що використовує спектральну залежність відбитого електромагнітного випромінювання в діапазоні плазмового резонансу носіїв заряду. Відомо, що на хід спектральної залежності відбитого випромінювання  $r_\lambda$  суттєвим чином впливає товщина шару  $h$ , параметр дифузії  $(D \cdot t)^{1/2}$  та закон розподілу концентрації носіїв у глибину шару. При цьому за спектром  $r_\lambda$  можна визначити поверхневі електрофізичні параметри імплантованих шарів тільки в тому випадку, коли  $(h/\lambda_{ps})_{\max} \geq 0,15 \div 0,5$  (тут  $\lambda_{ps}$  – довжина хвилі плазмового резонансу носіїв заряду, віднесена до поверхневої концентрації  $N_s$ ). Якщо ж  $(h/\lambda_{ps})_{\min} \leq 0,002 \div 0,008$ , то ні поверхневі, ні об'ємні параметри вже не можна визначити. Такі результати було отримано для підкладки кремнію, в якій розподіл носіїв заряду в глибину шару має вигляд сходинок, а концентрація носіїв заряду  $N_s$  становить  $10^{18} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , чому відповідає значення  $\omega_p \tau$  в межах  $1 \div 4$ , де  $\omega_p$  – частота коливань плазмового резонансу,  $\tau$  – час релаксації носіїв заряду.

Було запропоновано спосіб визначення поверхневої концентрації  $N_s$  імплантованого фосфором ( $P^{++}$ ) шару кремнію за значенням поверхневого опору  $R_s$  та довжини хвилі  $\lambda_{\min}$ , яка відповідає мінімальному коефіцієнту відбиття. З цією метою проведено ряд розрахунків для двох типових розподілів концентрації: Гауса та *erfc*-розподілу, в результаті чого отримано розрахункові криві (номограми), показані на рис. 8.12. Тут суцільні лінії відповідають концентраціям: 1)  $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , 2)  $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , 3)  $3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , 4)  $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , 5)  $1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , 6)  $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а штрихові – товщині шару: 7) 1,1 мкм, 8) 1,3 мкм, 9) 2,0 мкм, 10) 2,3 мкм, 11) 2,5 мкм, 12) 2,7 мкм.

Недоліком цих номограм є те, що їх не можна використовувати у випадку інших домішок чи законів розподілу, а також тоді, коли товщина шару чи поверхнева концентрація виходять за межі  $1 \div 2,7$  мкм та  $1 \cdot 10^{18} \div 1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  відповідно. Зокрема, якщо товщина шару менша 1 мкм, то мінімальне значення  $r_\lambda$  відповідає не одному значенню  $\lambda_{\min}$ , а деякому спектральному інтервалу, ширина якого зростає зі зменшенням товщини шару. Крім того, спектральна залежність коефіцієнта відбиття тонких імплантаційних шарів може взагалі не мати мінімуму.

Для того, щоби встановити відповідність між значенням коефіцієнта



**Рис. 8.12.** Розрахункові криві  $R_S(\lambda_{\min})$  для n-Si, імпантованого іонами  $P^{++}$  відповідно до erfc-закону (а) та розподілу Гауса (б)

відбиття  $r_\lambda$  та електрофізичними параметрами імпантованих шарів, слід враховувати розподіл концентрації носіїв заряду в шарі та залежність рухливості носіїв заряду від їхньої концентрації. З цією метою було проведено ряд вимірювань та розрахунків параметрів іонно-легованих шарів кремнію, створених як одно-, так і багатозарядною імпантацією, ПЧ-спектрів відбиття цих шарів, а також аналіз (співставлення) розрахункових і експериментальних даних.

Проведені дослідження показали можливість визначення поверхневого опору  $R_S$  тонких імпантованих шарів кремнію за величиною коефіцієнта відбиття  $r_\lambda$  ПЧ-випромінювання плазмового резонансу носіїв заряду. Такі вимірювання дозволяють визначити діапазон довжин хвиль, для яких коефіцієнт відбиття  $r_\lambda$  містить однозначну інформацію щодо поверхневого опору  $R_S$  імпантованих шарів. Було встановлено залежність коефіцієнта відбиття від величини концентрації носіїв заряду  $N_S$  в приповерхневому шарі для різних видів розподілів за глибиною шару, товщини  $h$ , параметрів дифузії  $(D \cdot t)^{1/2}$  та рухливості носіїв заряду в імпантованому шарі. При цьому вимірювання  $r_\lambda$  проводились у діапазоні високих концентрацій  $N_S = 1 \cdot 10^{18} \div 6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  і товщин  $h = 0,05 \div 1,5 \text{ мкм}$  в широкому частотному діапазоні, що охоплює також діапазон плазмового резонансу носіїв заряду.

Отримані в такий спосіб значення коефіцієнта відбиття  $r_\lambda$  дозволяють визначити діапазон інформативних імпантаційних товщин, для яких спостерігається однозначна відповідність між  $R_S$  та  $r_\lambda$  за умови фіксованої довжини хвилі в довгохвильовому діапазоні плазмового резонансу. Встановлено, що вибір такої довжини хвилі  $\lambda$  визначається нерівністю:

$$10\lambda_{ps} \geq \lambda \geq 3\lambda_{ps}, \quad (8.8)$$

де

$$\lambda_{ps} = 2\pi c (m^* \epsilon_0 \epsilon_L)^{1/2} / (eN_S^{1/2}), \quad (8.9)$$

$e$  – заряд електрона,  $c$  – швидкість світла,  $m^*$  – ефективна маса носіїв заряду,  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_L$  – діелектричні сталі вакууму і ґратки.

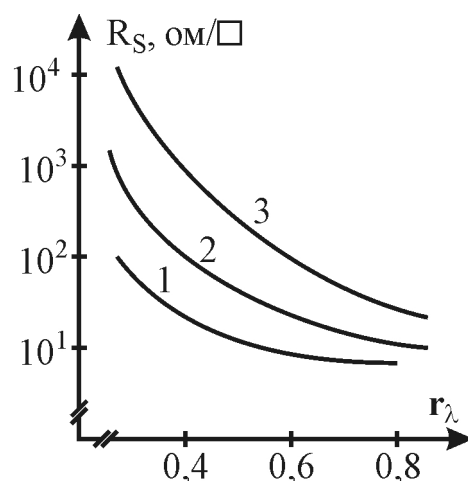
Крім того, також встановлено, що для вимірювання коефіцієнта відбиття кремнію n-типу [КДБ-80 (100)] з концентрацією імпантованих носіїв заряду  $N_S \geq 2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  можна використовувати ІЧ-випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda > 20 \text{ мкм}$ , при цьому закон розподілу концентрації  $N_S$  не впливає на залежність  $R_S = f(r_\lambda)$ . Причиною цього є те, що вплив розподілу імпантованої домішки на поверхневий опір і коефіцієнт відбиття в довгохвильовій частині спектра проявляється через усереднені (середньостатистичні) значення.

Аналіз залежності поверхневого опору імпантованого шару  $n^+\text{-Si}$  від величини коефіцієнта відбиття ІЧ-випромінювання з довжиною хвилі  $25 \text{ мкм}$  (крива 1 на рис. 8.13) у випадку похибки вимірювання  $\Delta r_\lambda = \pm 1\%$  в діапазоні  $r_\lambda = 0,5 \div 0,9$  дає похибку визначення  $\Delta R_S < \pm 7\%$ ; якщо ж  $r_\lambda \leq 0,5$ , то похибка  $\Delta R_S$  дещо зростає. Таким чином, отриману залежність  $R_S = f(r_\lambda)$  доцільно використовувати, якщо  $R_S \leq 100 \text{ Ом/}\square$ , тобто коли похибка не перевищує  $7\%$ , що відповідає діапазону  $N_S$  в межах  $2 \cdot 10^{20} \div 7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , а товщина шару  $h - 0,1 \div 0,9 \text{ мкм}$ . Зокрема, таку залежність можна використовувати для контролю якості високоефективних емітерних шарів біполярної технології з малою глибиною залягання As чи P (до  $0,1 \text{ мкм}$ ).

Поверхневий опір  $R_S$  імпантованих шарів  $p^+\text{-Si}$  також можна визначити за допомогою аналогічної залежності  $R_S = f(r_\lambda)$ . Було встановлено, що існує тісний зв'язок між  $R_S$  і  $r_\lambda$  у довгохвильовій частині ІЧ-спектру для різних законів розподілу (в тому числі розподілу Пірсона) та широкого діапазону концентрацій  $N_S$ . При цьому зі збільшенням довжини хвилі величина контрольованих значень опорів  $R_S$  зростає до  $1000 \text{ Ом/}\square$ .

Контроль імпантованих шарів p-типу ( $B^{++}$  або  $BF_3^{++}$ ) здійснювався з використанням залежностей  $R_S = f(r_\lambda)$ , отриманих для фіксованих довжин хвилі ІЧ-випромінювання  $\lambda = 25 \text{ мкм}$  (рис. 8.13, крива 2) та  $\lambda = 50 \text{ мкм}$  (рис. 8.13, крива 3). Аналіз цих залежностей показує, що у випадку похибки вимірювання  $\Delta r_\lambda = \pm 1\%$  діапазон поверхневих опорів  $R_S$ , які можна визначити з похибкою  $\Delta R_S = \pm 5\%$ , становить  $140 \div 290 \text{ Ом/}\square$  для довжини хвилі  $25 \text{ мкм}$  та  $1000 \div 10000 \text{ Ом/}\square$  – для  $50 \text{ мкм}$ . Таким значенням поверхневих опорів відповідають діапазони концентрації  $N_S$ :  $7 \cdot 10^{17} \div 8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  та глибин  $h$ :  $0,05 \div 0,55 \text{ мкм}$  ( $\lambda = 25 \text{ мкм}$ ) і  $0,05 \div 0,3 \text{ мкм}$  ( $\lambda = 50 \text{ мкм}$ ).

Таким чином, за допомогою вимірювання коефіцієнта відбиття  $r_\lambda$  для фіксованої довжини хвилі ІЧ-випромінювання з використанням залежностей  $R_S = f(r_\lambda)$  можна з високою точністю визначити значення поверхневого опору



**Рис. 8.13.** Залежність поверхневого опору імпантованого шару  $n^+\text{-Si}$  (1) та  $p^+\text{-Si}$  (2, 3) від величини коефіцієнта відбиття ІЧ-випромінювання з довжиною хвилі  $25$  (1, 2) та  $45 \text{ мкм}$  (3)

$R_S$  багатозарядно-імплантованих шарів. При цьому діапазон контрольованих товщин шарів в Si або GaAs становить  $0,05 \div 1,5$  мкм, а величин поверхневого опору –  $1000 \div 10000$  Ом/□, що значно перевищує можливості 4-зондового методу.

### **8.8. Метод еліпсометрії для дослідження субмікронних структур ВІС**

Для виготовлення субмікронних структур ВІС використовують методи планарно-епітаксійної технології, за допомогою яких формують тонкі напівпровідникові, діелектричні та металеві шари на поверхні кремнієвих пластин великого діаметру ( $> 150$  мм). Однією з головних умов отримання якісних та надійних мікроелектронних пристроїв є контроль стану поверхні Si-пластин, параметрів тонких шарів, міжфазних меж розділу між ними, тобто ділянок, де відбуваються електронні процеси. Специфіка субмікронної технології вимагає застосування локальних, безконтактних та неруйнівних методів контролю, в процесі яких не відбувається жодних забруднень функціональних шарів. З цієї точки зору найзручнішими та перспективними є оптичні методи. Серед них слід виділити метод еліпсометрії, як один з найточніших та найчутливіших методів контролю тестових структур.

Еліпсометрія, або відбивна поляриметрія, – оптичний метод вимірювань, який полягає в аналізі зміни поляризації пучка світла, відбитого від досліджуваного об'єкта. За допомогою еліпсометрії вимірюють комплексний коефіцієнт відбиття системи, який залежить від оптичних параметрів взірця.

#### **8.8.1. Фізико-математичні принципи та основне рівняння еліпсометрії**

Оптична частина електромагнітного спектра, яку використовують в еліпсометрії, перекидає діапазон від  $300$  (далекій інфрачервоний ІЧ-діапазон) до  $0,03$  мкм (далекій ультрафіолетовий УФ-діапазон), у тому числі видимий спектр від  $0,75$  до  $0,37$  мкм. Поляризоване світло, як електромагнітну хвилю, в будь-якій точці простору в довільний момент часу можна охарактеризувати за допомогою 4-х векторів: напруженості електричного  $\vec{E}$  та магнітного  $\vec{H}$  полів, густини електричного зміщення  $\vec{D}$  та густини магнітного потоку  $\vec{B}$ . Електромагнітні хвилі в ізотропному немагнітному непоглинаючому середовищі – хвилі типу ТЕМ (поперечні), для опису яких використовують два вектори: напруженості електричного  $\vec{E}$  та магнітного  $\vec{H}$  полів. Якщо хвиля поширюється в напрямі  $\vec{z}$ , то вектори  $\vec{E}$ ,  $\vec{H}$  та  $\vec{z}$  взаємно перпендикулярні.

Світло, яке має переважний напрям коливань або переважний напрям обертання в просторі одного з векторів  $\vec{E}$  чи  $\vec{H}$ , називають поляризованим. Оскільки взаємодія електромагнітного поля з речовиною фактично визначається його електричною складовою, то стан поляризації світла описують, зазвичай, вектором напруженості електричного поля  $\vec{E}$ .

Здебільшого еліпсометрія пов'язана з вимірюванням параметрів середо-



вища для однієї з довжин хвиль. Тому в якості робочого світлового пучка використовують, зазвичай, висококолімоване (з малою розбіжністю) квазімонохроматичне лазерне випромінювання, яке характеризується надзвичайно вузькою спектральною лінією. Це дозволяє вважати таку хвилю повністю монохроматичною та плоскою.

Плоска монохроматична електромагнітна хвиля однозначно описується за допомогою вектора  $\vec{E}$ , миттєве значення якого визначає амплітуду та фазу гармонічних коливань у заданій точці простору і в заданий момент часу. В монохроматичній хвилі електричний вектор  $\vec{E}$  змінюється в часі та просторі за законом синуса (чи косинуса). Для опису поляризованих явищ в еліпсометрії вектор  $\vec{E}$  розкладають на дві складові  $\vec{E}_p$  та  $\vec{E}_s$ , де індекс p означає коливання в площині падіння світла, а індекс s – перпендикулярно цій площині (рис. 8.14).

Гармонічні коливання компонентів  $\vec{E}_p$  та  $\vec{E}_s$  хвилі в часі та просторі описуються рівняннями:

$$\begin{aligned} E_p &= A_p \sin(\omega \cdot t - 2\pi \cdot z/\lambda + \delta_p), \\ E_s &= A_s \sin(\omega \cdot t - 2\pi \cdot z/\lambda + \delta_s), \end{aligned} \quad (8.10)$$

де  $A$  – амплітуда коливань,  $\delta$  – початкова фаза,  $\omega$  – кутова частота ( $\omega = 2\pi c/\lambda$ );  $c$  – швидкість світла,  $\lambda$  – довжина хвилі,  $t$  – час,  $z$  – координата в напрямі поширення хвилі.

Ці вирази можна подати також в комплексній формі запису:

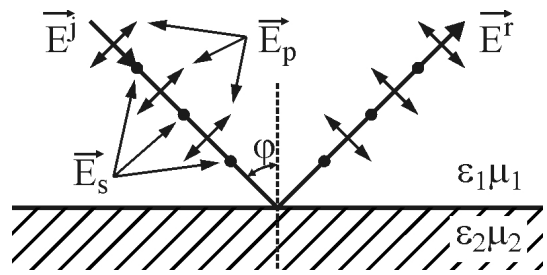
$$\begin{aligned} E_p &= A_p \exp[i(\omega \cdot t - 2\pi \cdot z/\lambda + \delta_p)] = \tilde{E}_p \exp[i(\omega \cdot t - 2\pi \cdot z/\lambda)], \\ E_s &= A_s \exp[i(\omega \cdot t - 2\pi \cdot z/\lambda + \delta_s)] = \tilde{E}_s \exp[i(\omega \cdot t - 2\pi \cdot z/\lambda)], \end{aligned} \quad (8.11)$$

де  $\tilde{E}_p$  і  $\tilde{E}_s$  називають комплексними амплітудами хвильового перенесення:

$$\tilde{E}_p = A_p \exp(i\delta_p); \quad \tilde{E}_s = A_s \exp(i\delta_s); \quad i = \sqrt{-1}. \quad (8.12)$$

Залежно від співвідношень між  $A_p$  і  $A_s$ ,  $\delta_p$  і  $\delta_s$  електромагнітна хвиля може мати певний тип поляризації. Наприклад, якщо  $\delta_p = \delta_s$ , то світло є лінійно-поляризованим, тобто розв'язок системи рівнянь (8.10) (геометрична сума  $\vec{E}_p$  та  $\vec{E}_s$ ) дає рівняння прямої лінії в площині коливань  $z = \text{const}$  (рис. 8.15, а), а напрям коливань вектора  $\vec{E}$  є незмінним у часі та просторі.

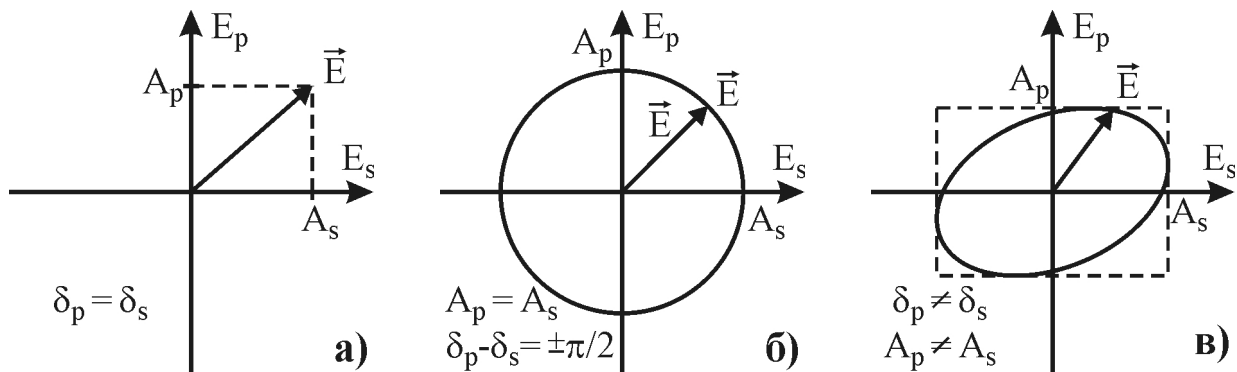
Якщо  $\delta_p - \delta_s = \pm\pi/2$  і  $A_p = A_s$ , то в цьому випадку матимемо циркулярну поляризацію, оскільки кінець вектора  $\vec{E}$  описуватиме в просторі гвинтову криву вздовж напрямку  $z$ , а його проекція на площину коливань буде колом. У



**Рис. 8.14.** Площина падіння монохроматичного світла.  $\phi$  – кут падіння,  $\vec{E}^j$  – падаючий промінь,  $\vec{E}^r$  – відбитий промінь

загальному випадку розв'язок системи (8.10) можна записати у вигляді:

$$\left(\frac{E_p}{A_p}\right) + \left(\frac{E_s}{A_s}\right) - 2\frac{E_p}{A_p} \cdot \frac{E_s}{A_s} \cos(\delta_p - \delta_s) = \sin^2(\delta_p - \delta_s). \quad (8.13)$$



**Рис. 8.15.** Типи поляризації монохроматичного світла: а) лінійна; б) колова; в) еліптична

Рівняння (8.13) є рівнянням еліпса. Воно описує зв'язок між заданими значеннями проекцій  $\vec{E}_p$  та  $\vec{E}_s$  вектора  $\vec{E}$  електромагнітної хвилі в будь-який момент часу і в будь-якій площині  $z = \text{const}$ . Кінець вектора  $\vec{E}$  при цьому буде описувати еліптичний гвинт (спіраль), а проекція його траєкторії на площину коливань  $z$  буде еліпсом, який називається еліпсом поляризації.

Таким чином, еліптично-поляризований промінь світла є результатом додавання двох ортогональних плоских хвиль ( $\vec{E}_p$  та  $\vec{E}_s$ ) однакової частоти, які мають різні амплітуди та фази коливань. При цьому комплексні  $\tilde{E}_p$  та  $\tilde{E}_s$  повністю описують поляризацію плоскої монохроматичної хвилі, що дозволяє не розглядати надалі часову та просторову інформацію щодо стану цієї хвилі.

Еліпс поляризації прийнято характеризувати двома кутковими величинами – еліпсометричними параметрами  $\Psi$  і  $\Delta$ , які визначаються відповідно до

$$\Psi = \arctg(A_p/A_s), \quad \Delta = \delta_p - \delta_s. \quad (8.14)$$

Під час відбивання поляризованої електромагнітної хвилі на межі розділу двох середовищ з різними оптичними характеристиками, наприклад, повітря – плоска однорідна підкладка (рис. 8.14), амплітуда та фаза р- і s-компонент електричного вектора напруженості  $\vec{E}$  змінюються по-різному, в той час як частота коливань (для лінійно-відбиваючих оптичних середовищ) зберігається. Тому, наприклад, лінійно-поляризоване світло, що падає під кутом до поверхні, яка частково поглинає світло або ж покрита тонкою однорідною плівкою, після відбиття стає еліптично-поляризованим. Якщо ж падаючий промінь світла вже еліптично-поляризований, то відбивання від межі розділу середовищ призводить до зміни його форми (співвідношення

між  $A_p$  і  $A_s$ , тобто  $\Psi$ ), а в більшості випадків і до зміни азимута еліпса поляризації ( $\Delta$ ).

Співвідношення між амплітудами і фазами електричних векторів падаючої та відбитої хвиль, позначених індексами  $j$  та  $r$  відповідно, описуються формулами Френеля для амплітудних коефіцієнтів відбиття:

$$\tilde{R}_p = \tilde{E}_p^r / \tilde{E}_p^j, \quad \tilde{R}_s = \tilde{E}_s^r / \tilde{E}_s^j, \quad (8.15)$$

де  $\tilde{R}_p$  і  $\tilde{R}_s$  – відношення комплексних амплітуд  $p$ - та  $s$ -складових хвиль. Якщо подати вектор напруженості електричного поля в комплексній формі запису  $\tilde{E} = A \cdot \exp(i\delta)$ , то коефіцієнти відбиття можна записати у вигляді:

$$\begin{aligned} \tilde{R}_p &= \frac{A_p^r}{A_p^j} \exp[i(\delta_p^r - \delta_p^j)] = |\tilde{R}_p| \exp(-i\delta_p), \\ \tilde{R}_s &= \frac{A_s^r}{A_s^j} \exp[i(\delta_s^r - \delta_s^j)] = |\tilde{R}_s| \exp(-i\delta_s), \end{aligned} \quad (8.16)$$

де  $|\tilde{R}_p|$  і  $|\tilde{R}_s|$  – коефіцієнти, які характеризують зміну модулів комплексних амплітуд, а  $\delta_p$  і  $\delta_s$  – фазові зсуви векторів між падаючою та відбитою хвилями.

Коефіцієнти відбиття на межі середовищ ( $\alpha$  та  $\beta$ ) визначаються оптичними константами заломлення цих середовищ ( $\tilde{n}_\alpha$  та  $\tilde{n}_\beta$ ) і кутами падіння  $\tilde{\varphi}_\alpha$  та заломлення світла  $\tilde{\varphi}_\beta$ . Тоді

$$\begin{aligned} \tilde{R}_p^{\alpha\beta} &= (\tilde{n}_\beta \cos \tilde{\varphi}_\alpha - \tilde{n}_\alpha \cos \tilde{\varphi}_\beta) / (\tilde{n}_\beta \cos \tilde{\varphi}_\alpha + \tilde{n}_\alpha \cos \tilde{\varphi}_\beta), \\ \tilde{R}_s^{\alpha\beta} &= (\tilde{n}_\alpha \cos \tilde{\varphi}_\alpha - \tilde{n}_\beta \cos \tilde{\varphi}_\beta) / (\tilde{n}_\alpha \cos \tilde{\varphi}_\alpha + \tilde{n}_\beta \cos \tilde{\varphi}_\beta), \end{aligned} \quad (8.17)$$

а комплексний показник заломлення кожного середовища  $\tilde{n}$  записується через дійсну та уявну частину як

$$\tilde{n} = n - i \cdot k, \quad (8.18)$$

де  $n$  – показник заломлення,  $k$  – коефіцієнт поглинання, який зв'язаний з розмірним коефіцієнтом поглинання  $\alpha$  співвідношенням  $\alpha = 4\pi \cdot k / \lambda$ ;  $\lambda$  – довжина хвилі світла у вакуумі. Для прозорого середовища  $k = 0$  і  $\tilde{n} \equiv n$ . У цьому випадку кути падіння та заломлення світла визначаються відповідно до закону Снеліуса:

$$\tilde{n}_\alpha \sin \tilde{\varphi}_\alpha = \tilde{n}_\beta \sin \tilde{\varphi}_\beta. \quad (8.19)$$

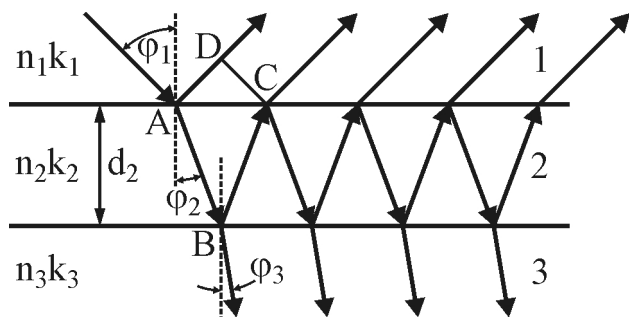
Якщо на досліджувану поверхню нанесено тонку плівку, то у відбитому світловому пучку відбудуватиметься інтерференція променів, багаторазово відбитих на двох межах розділу (рис. 8.16). При цьому виникає додаткова різниця фаз  $\delta$  між променями, відбитими на першій та другій межах розділу, пропорційна оптичній різниці ходу променів на ділянках  $ABC$  і  $AD$ :

$$\delta = (-4\pi / \lambda) \cdot \tilde{n}_2 \cdot d_2 \cos \tilde{\varphi}_2, \quad (8.20)$$

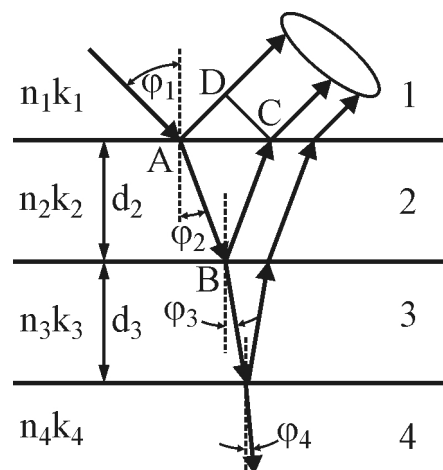
де  $d_2$  – товщина плівки, а  $\tilde{n}_2$  – її показник заломлення.

Використовуючи формулу Снеліуса, отримуємо:

$$\delta = (-4\pi / \lambda) \cdot d_2 \cdot (n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_1)^{1/2}. \quad (8.21)$$



**Рис. 8.16.** Явище інтерференції за рахунок відбивання світла від підкладки, покритої тонкою плівкою товщиною  $d_2$ :  $\varphi_1$  – кут падіння,  $\varphi_2$  і  $\varphi_3$  – кути заломлення



**Рис. 8.17.** Відбивання світла від підкладки з двошаровою плівкою

Для врахування явища інтерференції при обчисленні коефіцієнта відбиття використаємо узагальнені коефіцієнти відбиття для всієї системи плівка-підкладка:

$$\begin{aligned} \tilde{R}_p &= [\tilde{R}_p^{1,2} + \tilde{R}_p^{2,3} \exp(i\delta)] / [1 + \tilde{R}_p^{1,2} \cdot \tilde{R}_p^{2,3} \exp(i\delta)], \\ \tilde{R}_s &= [\tilde{R}_s^{1,2} + \tilde{R}_s^{2,3} \exp(i\delta)] / [1 + \tilde{R}_s^{1,2} \cdot \tilde{R}_s^{2,3} \exp(i\delta)], \end{aligned} \quad (8.22)$$

де  $\tilde{R}_p^{1,2}$  і  $\tilde{R}_p^{2,3}$  – коефіцієнти, які визначаються за формулами (8.18). Для двошарової системи (рис. 8.17) коефіцієнти Френеля набувають вигляду:

$$\begin{aligned} R_p &= \frac{\tilde{R}_p^{1,2} + \tilde{R}_p^{2,3} \exp(i\delta_1) + \tilde{R}_p^{1,2} \cdot \tilde{R}_p^{2,3} \cdot \tilde{R}_p^{3,4} \exp(i\delta_2) + \tilde{R}_p^{3,4} \exp(i\delta_1 + i\delta_2)}{1 + \tilde{R}_p^{1,2} \cdot \tilde{R}_p^{2,3} \exp(i\delta_1) + \tilde{R}_p^{2,3} \cdot \tilde{R}_p^{3,4} \exp(i\delta_2) + \tilde{R}_p^{1,2} \cdot \tilde{R}_p^{3,4} \exp(i\delta_1 + i\delta_2)}, \\ R_s &= \frac{\tilde{R}_s^{1,2} + \tilde{R}_s^{2,3} \exp(i\delta_1) + \tilde{R}_s^{1,2} \cdot \tilde{R}_s^{2,3} \cdot \tilde{R}_s^{3,4} \exp(i\delta_2) + \tilde{R}_s^{3,4} \exp(i\delta_1 + i\delta_2)}{1 + \tilde{R}_s^{1,2} \cdot \tilde{R}_s^{2,3} \exp(i\delta_1) + \tilde{R}_s^{2,3} \cdot \tilde{R}_s^{3,4} \exp(i\delta_2) + \tilde{R}_s^{1,2} \cdot \tilde{R}_s^{3,4} \exp(i\delta_1 + i\delta_2)}. \end{aligned} \quad (8.23)$$

Таким чином, параметри поляризації відбитого світла визначаються як початковими характеристиками світлового пучка, так і оптичними властивостями відбиваючої системи та навколишнього середовища.

Слід зауважити, що коли падаюче світло має р- чи s-лінійну поляризацію або його поляризація еліптична з головними осями еліпса, паралельними р- чи s-напрямам, то відбивання від оптично неактивного (такого, що не повертає площину поляризації) діелектричного середовища не змінюватиме лінійність поляризації світлового пучка, тобто азимут еліпса залишатиметься незмінним.

Враховуючи сказане вище, отримаємо основне рівняння еліпсометрії. Для цього повну зміну стану поляризації пучка світла при відбиванні, тобто зміну амплітуд і фаз його складових, опишемо відносним амплітудним коефіцієнтом відбиття:

$$\rho = \tilde{R}_p / \tilde{R}_s, \quad (8.24)$$

де  $\tilde{R}_p$  і  $\tilde{R}_s$  – узагальнені коефіцієнти Френеля (8.22) або (8.23). При цьому величина  $\rho$  стає параметром відбиваючої системи, який уже можна експериментально вимірювати. Оскільки величини  $\tilde{R}_p$  і  $\tilde{R}_s$  в загальному випадку є комплексними, то вираз (8.24) можна записати також і в комплексній формі:

$$\tilde{\rho} = \tilde{R}_p / \tilde{R}_s = \text{tg}\Psi \cdot e^{i\Delta}, \quad (8.25)$$

де  $\text{tg}\Psi = |\tilde{R}_p| / |\tilde{R}_s| = (A_p^r / A_p^j) / (A_s^r / A_s^j)$  – відносна зміна амплітуд;  $\Delta = \text{arctg}(\tilde{R}_p / \tilde{R}_s) = \arg\tilde{R}_p - \arg\tilde{R}_s = (\delta_p^r - \delta_p^j) - (\delta_s^r - \delta_s^j) = (\delta_p - \delta_s)$  – відносна зміна фаз р- і s-складових вектора напруженості електричного поля світлової хвилі при відбиванні.

Рівняння (8.25) є основним рівнянням еліпсометрії. Воно пов'язує еліпсометричні параметри  $\Psi$  і  $\Delta$  з фізичними параметрами функціональних шарів за допомогою коефіцієнтів  $\tilde{R}_p$  та  $\tilde{R}_s$  відбиваючої системи. Безпосереднім результатом еліпсометричних вимірювань, здійснених за допомогою еліпсометрів, є власне параметри  $\Psi$  і  $\Delta$ , які називаються поляризаційними кутами і вимірюються в градусах (хвилинах, секундах). Поляризаційні кути містять інформацію щодо досліджуваного об'єкту (функціонального шару структури ВІС), яка становить значний інтерес для технологічних досліджень.

Існують також інші методи опису проходження поляризованого світла через різноманітні оптичні системи: з використанням двовимірного вектора Джонса, чотиривимірного вектора Стокса, сфери Пуанкаре чи матриці когерентності. Вибір конкретного методу залежить від властивостей оптичної системи та природи світлового пучка. Так, вектор Джонса використовують для опису відбивання (проходження) повністю поляризованого світла від лінійних оптичних систем, в яких відсутні деполаризуючі властивості, а взаємодія світла з конкретною поверхнею описується матрицею Джонса. Найповніший опис поляризованого світла здійснюють на базі вектора Стокса. Цей метод застосовують для вивчення поширення частково поляризованого світла через деполаризуючі системи. Таким чином, для конкретної досліджуваної відбиваючої системи одночасно з параметрами  $\Psi$  і  $\Delta$  використовують також матриці Джонса чи Мюллера. Існують відповідні співвідношення, які пов'язують параметри  $\Psi$  і  $\Delta$  з вказаними матрицями.

Найпоширенішими об'єктами еліпсометричних вимірювань на різних етапах розроблення структур чи контролю технологічних процесів їх формування є напівпровідникові кремнієві пластини діаметром 150 ÷ 250 мм з високою плоско-паралельністю та чистотою поверхні, з системою багатшарових тонких резистивних напівпровідникових і діелектричних функціональних шарів, які з високою конформністю (> 95%) відтворюють поверхню початкових Si-пластин. Такі структури легко піддаються фізико-математичному моделюванню, де коефіцієнти відбиття  $\tilde{R}_p$  і  $\tilde{R}_s$  записують через параметри як системи, так і навколишнього середовища ( $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_m$ ), а отже основне

рівняння еліпсометрії має вигляд:

$$\operatorname{tg}\Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{\tilde{R}_p(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_m)}{\tilde{R}_s(\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_m)}. \quad (8.26)$$

У табл. 8.2 наведено найчастіше використовувані на практиці різновиди вимірюваних приладних структур і відповідні їм розрахункові моделі відбиваючої системи. Якщо відбивання відбувається від плоскої структури, яка являє собою підкладку з одним або декількома тонкими прозорими чи напівпрозорими функціональними шарами на її поверхні, то вирази для  $\tilde{R}_p$  та  $\tilde{R}_s$  містять такі оптичні константи, як показники заломлення  $n_m$  і коефіцієнти екстинкції  $k_m$ . Тут індекс  $m$  характеризує відповідний шар ( $m = 2, 3$  – номер шару) або зовнішнє середовище ( $m = 1$ ). Серед інших параметрів слід вказати товщину  $d_m$  кожного шару, кут падіння  $\varphi_1$  та довжину хвилі  $\lambda$  монохроматичного світла чи лазера. Значення  $n_1$  і  $\varphi_1$  і  $\lambda$ , зазвичай, задаються умовами вимірювань. Тоді вираз (8.26), що визначає основне рівняння еліпсометрії, можна подати у вигляді:

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi(\varphi_1, \lambda_1, n_1, k_1, n_2, k_2, d_2, \dots), \\ \Delta &= \Delta(\varphi_1, \lambda_1, n_1, k_1, n_2, k_2, d_2, \dots). \end{aligned} \quad (8.27)$$

**Таблиця 8.2.** Оптичні моделі реальних тонкоплівкових структур ВІС

№, П/П	Тип структури	Назва моделі	Примітка
1	2	3	4
1	Поверхня напівпровідникової або металевий підкладки після фінішного оброблення	Одношарова структура з прозорою плівкою на поглинаючій підкладці	Товщина плівки $d_2 < 5$ мкм; можлива лінійна апроксимація рівняння еліпсометрії з $d = (\Delta - \bar{\Delta})/\lambda$ , $\alpha = \alpha(n_3, k_3, \varphi_1, n_1, n_{21})$
2	Ця ж поверхня після іонного очищення чи іонно-хімічного травлення	Квазіодношарова структура з перехідним шаром	За глибину шару приймають значення $d'_2$ , для якого $\Psi(d'_2) = \Psi$ . Величину $d'_2$ визначають шляхом пошарового окиснення та травлення
3	Ця ж поверхня після іонного легування (імплантації)	Структура зі складним профілем розподілу оптичних констант за глибиною	Профілі $n_2(d)$ і $k_2(d)$ визначаються еліпсометрично з одночасним пошаровим травленням
4	Ця ж поверхня після термічного оксидування	Одношарова структура з прозорою плівкою на поглинаючій підкладці	Значення $d_2$ і $n_2$ визначають за допомогою $\Psi$ - $\Delta$ -номограм або таблиць

Продовження табл. 8.2.

1	2	3	4
5	Ця ж поверхня з оксидною або діелектричною плівкою змінного складу ( $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ )	Квазідвошарова система з перехідним шаром	Товщина перехідного шару $d_2$ ; на межі шарів $n_3(d_2) = n_2$
6	Ця ж поверхня з двошаровим діелектриком для структури пам'яті $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Si}$	Двошарова система з прозорими плівками на поглинаючій підкладці	Із одного вимірювання отримують тільки $d_2$ та $d_3$ . Для решти параметрів вирішують обернену задачу
7	Напівпровідникова плівка на діелектричній підкладці (КНІ, КНС)	Одношарова система з поглинаючою плівкою на прозорій підкладці	Поглинання світла в плівці є верхньою межею вимірюваних величин
8	Структура з полікремнієм (затвор) $\text{Si}^*\text{-SiO}_2\text{-Si}$	Двошарова плівка з поглинаючою верхньою плівкою на поглинаючій підкладці	Зазвичай використовують $d_3 < 0,2 \div 0,3$ мкм з відомими $n_3, d_3$
9	Гомоепітаксійна структура $n\text{-}n^+$ -типу (Si та GaAs)	Квазідвошарова система з перехідним шаром	Вимірювання проводять в ІЧ-спектрі. ( $k_2 = 0$ ), значення $n_4$ і $k_4$ визначаються концентрацією носіїв заряду в підкладці. Залежність $n_3(d)$ – лінійна
10	Гомоепітаксійна структура $n\text{-}n^+\text{-}n$ -типу (із захованим шаром) КЕС $n\text{-Si-}n^+\text{Si-p-Si}$	Квазітришарова система з частково поглинаючим третім шаром	Вимірювання проводять в ІЧ-спектрі. Система вироджується в двошарову, якщо неробочу поверхню структури зробити розсіюючою

Для встановлення кількісного взаємозв'язку між поляризаційними кутами і фізичними параметрами відбивної системи доводиться, зазвичай, вирішувати дві задачі: пряму – розрахунок кутів  $\Psi$  і  $\Delta$  за відомими параметрами цієї системи та зворотню – визначення конкретних значень фізичних величин (оптичних констант та товщин шарів) реальної структури за виміряними значеннями поляризаційних кутів  $\Psi$  і  $\Delta$ . Дослідження структур ВІС вимагає, здебільшого, розв'язування власне зворотної задачі. Існують два способи отримання розв'язку: графоаналітичні (за допомогою номограм) та чисельні методи розв'язування основного рівняння еліпсометрії.

Графоаналітичний метод застосовували ще до появи сучасних комп'ютерів, коли обчислювальні можливості експериментатора були надто обмежені. Однак цей метод виявився настільки результативним, що його з успіхом застосовують і тепер.

Нехай  $n_m$  та  $d_m$  – параметри шару, які необхідно визначити з основного рівняння еліпсометрії, а  $\Psi_e$  та  $\Delta_e$  – експериментально виміряні еліпсометричні параметри цього шару. Будемо вважати, що всі інші величини, які входять в основне рівняння, відомі з достатньою точністю. Тоді можна обчислити значення  $\Psi$  та  $\Delta$  для деякого вибраного інтервалу дискретних значень  $n_m$  та  $d_m$  і побудувати отримані результати в координатах  $\Psi$ - $\Delta$  у вигляді сітки кривих, яка називається номограмою (рис. 8.18). Криві сталого показника заломлення ( $n_m = \text{const}$ ) радіально розходяться з точки, яка відповідає нульовій товщині півки, а криві сталої товщини ( $d_m = \text{const}$ ) концентрично охоплюють цю точку. Номограму слід розглядати як розгортку сферичної поверхні, тому точки на кривих, що відповідають кутам  $0^\circ$  та  $360^\circ$ , є тотожні, тобто ці криві замкнуті.

За допомогою номограми розв'язок зворотної задачі отримують надзвичайно просто. Для цього на номограмі слід відмітити точку, якій відповідають експериментально виміряні параметри  $\Psi_e$  та  $\Delta_e$ , визначити найближчі до неї криві сталого показника заломлення та сталої товщини і виконати лінійну інтерполяцію в околі цієї точки з використанням отриманих наближень. При цьому слід враховувати, що  $\Psi$  та  $\Delta$  є періодичними

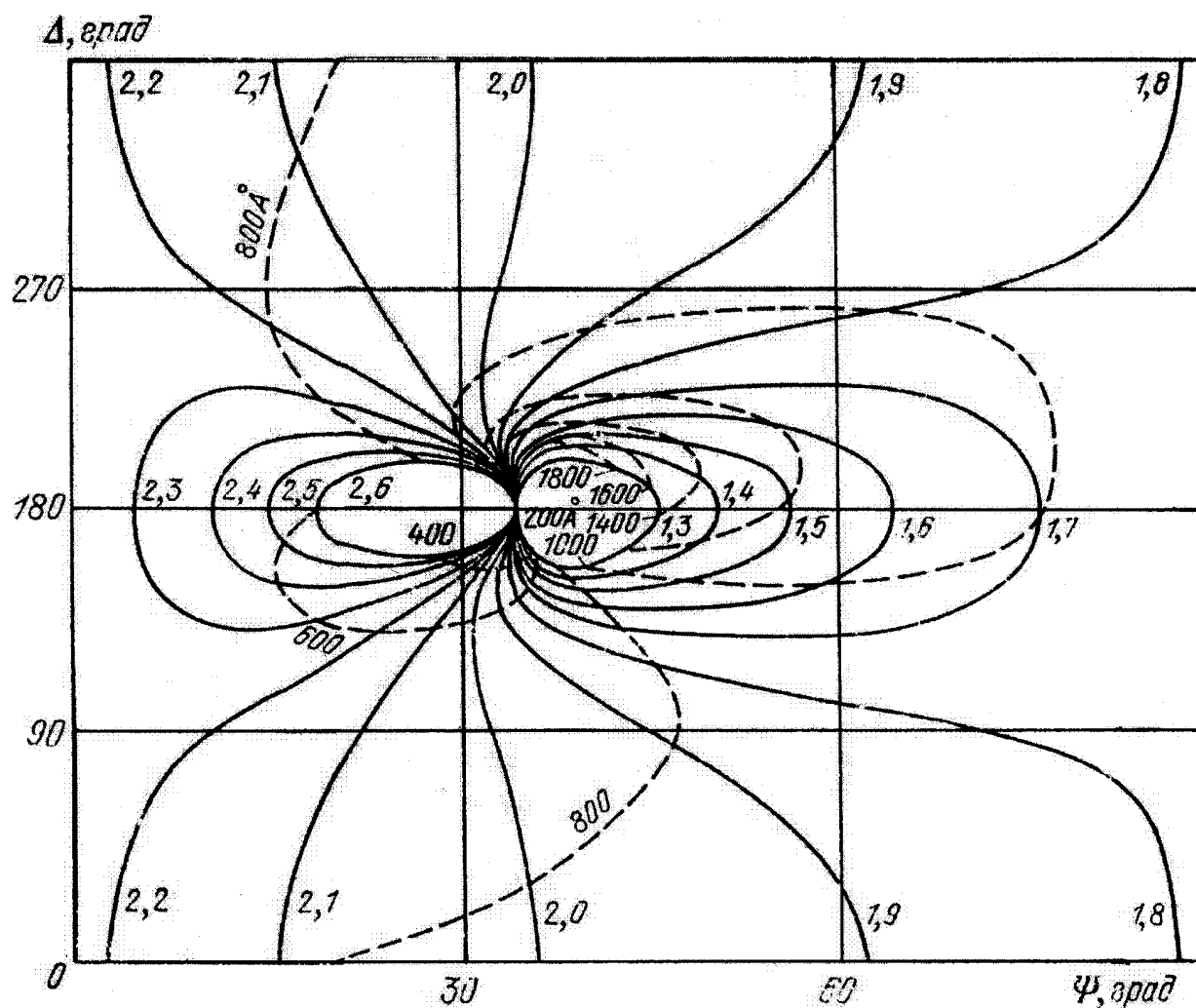


Рис. 8.18. Номограма для системи діелектрик-підкладка Si



функціями  $d_m$  з періодом  $\lambda / \cos \varphi_2$ . Номограму чи її фрагмент завжди можна побудувати в довільному вибраному мірилі, щоби забезпечити необхідну точність визначення фізичних параметрів шару.

Графоаналітичний метод дозволяє отримати наочну інформацію також щодо точності розв'язку. Дійсно, якщо експериментальна точка ( $\Psi_e, \Delta_e$ ) попадає в ділянку номограми з високою густиною ліній, то навіть невелика похибка у вимірюванні параметрів  $\Psi_e$  та  $\Delta_e$  буде призводити до суттєвих похибок у визначенні показника заломлення і товщини шару. Якщо ж розв'язок зворотної задачі здійснювати за допомогою чисельних методів, то необхідно проводити додатковий аналіз похибки отриманого результату, що в більшості випадків позбавлено наочності.

Іншими способом розв'язування зворотної задачі основного рівняння еліпсометрії є комп'ютерний розрахунок за допомогою чисельних методів, серед яких слід виділити метод градієнтного спуску. Чисельні методи дозволяють отримати розв'язок набагато швидше і з вищою точністю, ніж за допомогою номограм. Крім того, у випадку багат шарових взірців зі значною кількістю невідомих параметрів шарів, чисельні методи часто є єдиним способом отримання розв'язку. При цьому такі розрахунки слід проводити надзвичайно обережно, оскільки існує ряд пасток, які можуть бути причиною "зациклювання" алгоритму обчислень.

### **8.8.2. Еліпсометричні дослідження у субмікронних структурах ВІС**

Отримання інформації за допомогою еліпсометричних вимірювань є багатоступеневим процесом, який складається з п'яти важливих етапів:

- 1) створення відповідного стану поляризації падаючого світла;
- 2) взаємодія світла з вимірювальною системою (процес відбивання);
- 3) визначення системи параметрів, які описують поляризаційний стан відбитого пучка світла;
- 4) вимірювання поляризаційного стану відбитого пучка;
- 5) отримання фізичних параметрів взірця, які відповідають виміряним еліпсометричним параметрам.

Перші чотири етапи виконують безпосередньо за допомогою еліпсометрів, а п'ятий – це власне розв'язування зворотної задачі еліпсометрії. Для визначення параметрів відбитого пучка світла слід реєструвати його інтенсивність на виході еліпсометра. За способом реєстрування світлового вихідного сигналу розрізняють два основні класи еліпсометрів: нульові та фотометричні. В нульових еліпсометрах поляризаційні кути вимірюють за допомогою спеціальних елементів – поляризаторів та фазозсувних пристроїв (компенсаторів) за умови досягнення на виході еліпсометра нульової або мінімальної інтенсивності відбитого світла.

Фотометричні еліпсометри використовують залежність інтенсивності світлового потоку на виході приладу від азимутальних кутів оптичних елементів, фазового зсуву компенсатора та кута падіння світлового пучка, яка (залежність) описується точним аналітичним виразом. Цей клас еліпсометрів поділяють на статичні та динамічні. В статичних вимірюють

абсолютний рівень сигналу, пропорційний значенню інтенсивності пучка світла на виході еліпсометра для декількох заданих положень поляризатора і аналізатора, та обчислюють еліпсометричні параметри відповідно до формул. У динамічних еліпсометрах модулюють один або декілька параметрів (азимутальний кут, фазовий зсув чи кут падіння пучка світла), від яких залежить інтенсивність на виході, а детектований сигнал піддають Фур'є-аналізу.

### 8.8.3. Еліпсометрія для визначення оптичних констант Si-пластин

Еліпсометричні методи надзвичайно чутливі до стану поверхні вимірювального взірця, зміни його оптичних констант під час різноманітних технологічних процесів оброблення, стану та якості межі розділу плівка-підкладка. При цьому до зміни стану поверхні чутливі обидва параметри  $\Psi$  та  $\Delta$ . Тому еліпсометричні методи є ефективним засобом дослідження таких технологічних процесів, як

- 1) хімічне оброблення кремнієвих пластин перед дифузійно-оксидувальними процесами;
- 2) плазмохімічне травлення;
- 3) термічна активація домішок;
- 4) імплантаційне підлегвання каналів МОН-транзисторів;
- 5) зовнішнє гетерне оброблення;
- 6) нанесення транспарентних та просвічуючих покриттів;
- 7) нанесення силіцидних (поліцидних) шарів розведення;
- 8) проекційна літографія (нанесення, підсушування, експонування, проявлення, задублення плівки фоторезисту).

Інформація, отримана за допомогою еліпсометричних досліджень поверхні, завжди відноситься до фактичних оптичних констант  $n$  і  $k$ , які визначають повну діелектричну сталу:

$$\varepsilon = (n - ik)^2 = \varepsilon_1 - \varepsilon_2, \quad (8.28)$$

де  $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ , а  $\varepsilon_2 = 2nk$ .

Для чистої поверхні матеріалу розв'язок основного еліпсометричного рівняння відносно оптичних констант  $n$  і  $k$  набуває вигляду:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 = n_1^2 \sin^2 \varphi_1 \left[ 1 + \frac{\operatorname{tg}^2 \varphi_1 (\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \cdot \sin^2 \Delta)}{1 + \sin 2\Psi \cdot \cos \Delta} \right], \quad (8.29)$$

$$\varepsilon_2 = 2nk = \frac{n_1^2 \cdot \sin^2 \varphi_1 \cdot \operatorname{tg}^2 \varphi_1 \cdot \sin 4\Psi \cdot \sin \Delta}{1 + \sin 2\Psi \cdot \cos \Delta},$$

де  $n_1$  – показник заломлення зовнішнього середовища,  $\varphi_1$  – кут падіння світла;  $\Psi$  і  $\Delta$  – експериментально вимірювані параметри поверхні.

На точне вимірювання параметрів  $\Psi$  і  $\Delta$  впливає якість хімічного оброблення Si-пластин. Це пов'язано з наявністю на поверхні тонких плівок природного оксиду  $\text{SiO}_x$ . В зв'язку з цим для фінішного очищення Si-пластин перед формуванням функціональних шарів субмікронних структур ВІС було запропоновано ефективний травник такого складу:  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}$  (1 : 1 : 4). Після травлення поверхні кремнію її коефіцієнт заломлення стано-

виль  $n = 3,85$  (при  $\lambda = 632,8$  нм), що вказує на високу досконалість структури поверхні кремнію після такого оброблення. Отримані результати особливо важливі для підготування поверхні Si-структур до формування тонкого підзатворного діелектрика з мінімальною як густиною поверхневих станів  $N_{ss}$ , так і товщиною природного оксиду  $SiO_x$ . У цьому випадку величина  $N_{ss}$  становила  $< 12 \cdot 10^{-10} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , а товщина оксиду  $d_{SiO_2} < 1 \div 2$  нм.

#### 8.8.4. Еліпсометрія одношарових і багатшарових систем субмікронних структур

Метод еліпсометрії найчастіше застосовують у мікроелектроніці для дослідження і контролю властивостей та процесів отримання діелектричних плівок  $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$ ,  $Si_xO_yN_z$ , ФСС, БФСС,  $Al_2O_3$ , фоторезисту тощо, як функціональних шарів для формування субмікронних структур ВІС.

Створення якісних діелектричних покриттів із заданими властивостями і розмірами – один із основних технологічних етапів виготовлення інтегральних мікросхем. Діелектричні шари використовують з метою пасивації поверхні, маскування під час дифузії, іонного легування, літографії, міжшарового та локального ізолювання, для формування активних областей транзисторів, профілювання вікон, просвітлення покриттів на проміжних фотооригіналах (ПФО) проекційної літографії тощо.

На рис. 8.18 показана  $\Psi$ - $\Delta$ -номограма діелектричних шарів для Si-підкладок, розрахована для довжини хвилі світла  $\lambda = 632,8$  нм, використовуючи яку за експериментально вимірними  $\Psi$  і  $\Delta$ , можна одночасно визначити товщину  $d$  та коефіцієнт заломлення  $n$  прозорої діелектричної плівки. Для здійснення розрахунку номограм для конкретної моделі структури та матеріалу підкладки, необхідно вибирати такі кути падіння  $\varphi_1$ , при яких досягається максимальна чутливість та точність.

У випадку металевих підкладок для отримання максимальної чутливості найбільш оптимальним є такий кут падіння, при якому  $\Delta = \pi/2$ . Для напівпровідникових підкладок та діелектричних шарів з невисоким поглинанням кут падіння  $\varphi_1$  слід вибирати рівним куту Брюстера, при якому  $r_p \rightarrow 0$ .

Часто доводиться вимірювати параметри діелектричних шарів на підкладці з гомоепітаксійною напівпровідниковою плівкою (КЕС) або з іонно-імплантованим шаром. В цьому випадку слід враховувати, що такі шари відрізняються за оптичними властивостями від масивної підкладки. Проведені дослідження показали, що комплексний показник заломлення  $\tilde{n} = n - i \cdot k$  таких шарів для довжини хвилі  $\lambda = 632,8$  нм становить:

Монокристалічна Si-підкладка	–	$\tilde{n} = 3,85 - i \cdot 0,02$ ;
Епітаксійна плівка (КЕС)	–	$\tilde{n} = 3,95 - i \cdot 0,025$ ;
Імплантований В, Р шар	–	$\tilde{n} = 3,945 - i \cdot 0,195$ .

Еліпсометрія також застосовується для контролю в субмікронній технології, де функціональним елементом є система з декількох тонких діелектричних чи напівпровідникових плівок, наприклад: МДН-транзисторів з комбінованим діелектричним шаром, елементів пам'яті, польових

транзисторів із полікремнієвим затвором, просвітлюючих покриттів ПФО. В цьому випадку необхідно контролювати товщину та властивості всіх шарів або ж одного з них. До таких систем, зокрема, належать:  $\text{SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  в МНОН-структурах пам'яті,  $\text{Si}^*\text{-SiO}_2\text{-Si}$  в структурі МОН з полікремнієвим затвором та  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Si}$  для локальної ізоляції (LOCOS-структура).

Розвитку еліпсометричних методів виявлення і прямого дослідження перехідних шарів та шарів змінного складу останнім часом надається надзвичайно велике значення. Зазвичай, усі ці роботи пов'язані з вимірюванням профілю структури (шару) перпендикулярно поверхні. Такі структурні дослідження можна здійснювати або руйнівними способами, витравлюючи досліджувану плівку у вигляді сильно витягнутого клину, вздовж якого вимірюють параметри  $\Psi$  і  $\Delta$ , чи проведенням пошарового стравлювання (в деяких випадках нарощування) плівки з вимірюванням  $\Psi$ - і  $\Delta$ -характеристик після кожного видаленого (нарощеного) шару, або за допомогою неруйнівного способу спектроскопічної еліпсометрії з вимірюванням кута падіння та довжини світлової хвилі.

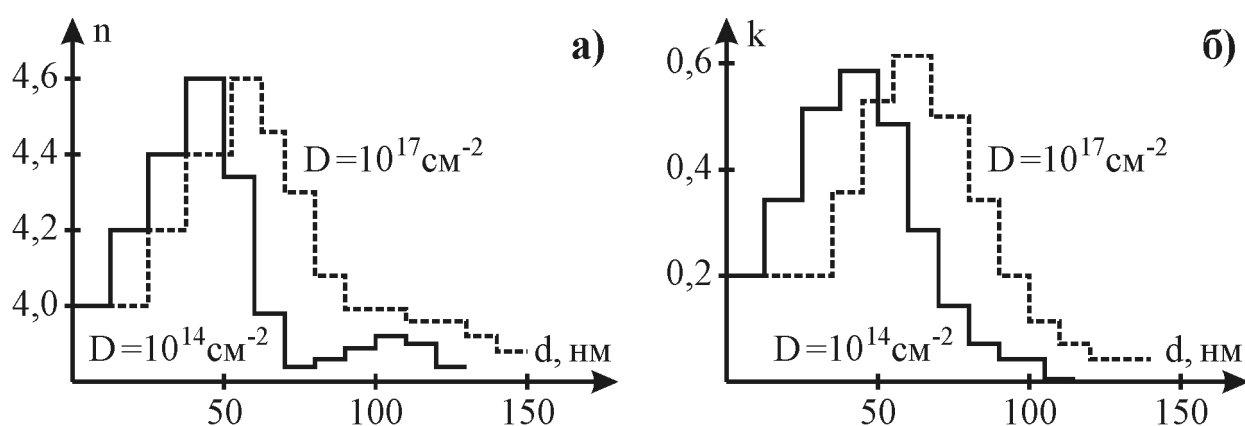
У субмікронній технології особлива увага надається еліпсометричним дослідженням тонкого підзатворного діелектрика та його структури  $\text{Si-SiO}_2$ . Інтерес до вивчення властивостей межі розділу  $\text{Si-SiO}_2$  зумовлений її відносною хімічною та структурною простотою. Така система є оптимальним об'єктом для експериментальних еліпсометричних досліджень як з точки зору вимірювальних методик, так і дослідження процесів на межі розділу  $\text{Si-SiO}_2$ . Результати проведених досліджень підзатворного діелектрика та межі  $\text{Si}$ -термічний оксид, вирощеного за температури  $1000^\circ\text{C}$ , показали, що на взірцях з орієнтацією (100), (110) і (111) є перехідний шар товщиною  $d = 0,7 \pm 0,2$  нм, який складається із суміші атомів  $\text{Si}$  та  $\text{O}$  із середньою стехіометрією  $\text{SiO}_{0,4 \pm 0,2}$  і середнім показником заломлення  $n = 3,2 \pm 0,25$  ( $\lambda = 546,1$  нм). При цьому встановлено, що оксид на  $\text{Si}$ -пластинах з орієнтацією (110) має дещо нижчу густину (на  $1 \div 5\%$ ), ніж відповідні оксиди на пластинах з орієнтаціями (100) та (111).

Зі зростанням ступеня інтеграції сучасних ВІС заслуговує на особливу увагу технологія локального оксидування, так звана LOCOS-технологія. За допомогою еліпсометричних досліджень показано, що в процесі газофазного осадження нітриду кремнію на  $\text{Si}$ -пластинах у результаті реакції аміаку  $\text{NH}_3$  та моносилану  $\text{SiH}_4$  за температур  $1000 \div 1100$  К на поверхні  $\text{Si}$  утворюється двошарова система  $\text{SiO}_2\text{-SiN}_4$ . Математичне узгодження розрахункових та експериментальних даних  $\Psi$ - і  $\Delta$ -параметрів за двошаровою моделлю дало такі параметри: товщина підшару  $d_{\text{SiO}_2} = 37,5$  нм, коефіцієнти заломлення ( $\lambda = 546,1$  нм)  $n_{\text{SiO}_2} = 1,456$ ,  $n_{\text{Si}} = 4,06 \div i \cdot 0,028$  і  $n_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 1,95 \div 2,05$  в межах товщин  $d_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 0 \div 500$  нм. Цілком очевидно, що на межі  $\text{Si-Si}_3\text{N}_4$  міститься шар оксинітриду кремнію  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ , який є причиною зміни коефіцієнта заломлення до величини  $1,95 \div 2,05$ , оскільки чистий нітрид має коефіцієнт заломлення в межах  $2,0 \div 2,2$ . Для зменшення товщини шару оксинітриду

кремнію перед нарощуванням нітриду доцільно формувати шар  $\text{SiO}_2$  товщиною  $300 \div 500 \text{ \AA}$ .

### 8.8.5. Еліпсометрія іонно-імплантованих шарів Si

Методи вивчення та контролю іонно-імплантованих напівпровідникових шарів за допомогою еліпсометрії практично не відрізняються від розглянутих вище еліпсометричних методик. Параметри  $\Psi$  і  $\Delta$  опромінених поверхонь напівпровідникових матеріалів порівняно з їхніми початковими значеннями змінюються в значних межах, причому такі зміни тим більші, чим вища доза імплантації та маса імплантованих іонів. Наприклад, легування іонами телуру  $\text{Te}^+$  з енергією 30 кеВ призводить до збільшення параметра  $\Psi$  поверхні кремнію з  $12$  до  $21^\circ$ , а кут  $\Delta$  зменшується з  $167$  до  $120^\circ$ .



**Рис. 8.19.** Профілі розподілу коефіцієнта заломлення (а) та коефіцієнта екстинкції (б) кремнію, імплантованого  $\text{P}^+$ , отримані методом еліпсометрії

Рис. 8.19 демонструє розрахований профіль розподілу оптичних констант кремнію після імплантації іонів  $\text{P}^+$  з енергією 35 кеВ ( $D = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ). Глибини, яким відповідають максимальні значення  $n$  і  $k$  залежать як від глибини піка числа дефектів, так і від глибини піка концентрації іонів. Зі збільшенням дози імплантації до  $10^{17} \text{ см}^{-2}$  профілі розподілу коефіцієнтів  $n$  і  $k$  стають більш пологими, що вказує на більшу глибину зруйнованого шару. Однак такі профілі не дають жодної інформації щодо структурних змін поверхні та не визначають впливу дефектів на величини коефіцієнтів  $n$  і  $k$ .

### 8.8.6. Еліпсометрія кремнієвих епітаксійних структур в ІЧ-променях

Специфіка ІЧ еліпсометрії полягає в тому, що вимірювані еліпсометричні параметри  $\Psi$  та  $\Delta$  можна пов'язати з такими електрофізичними характеристиками напівпровідникового матеріалу, як концентрація вільних носіїв заряду  $N$ , їхня рухливість  $\mu$ , питомий опір  $\rho$ , ефективна маса носіїв заряду  $m^*$ , їхній коефіцієнт дифузії  $D$  та час релаксації (життя)  $\tau$ .

Згідно з класичною теорією дисперсії оптичні константи напівпровідника описуються рівняннями:

$$n^2 - k^2 = \varepsilon - \frac{4\pi \cdot \tau \cdot \rho}{1 + 4\pi^2 c^2 \tau^2 \lambda^{-2}} \quad \text{та} \quad n \cdot k = \frac{\lambda / c \rho}{1 + 4\pi^2 c^2 \tau^2 \lambda^{-2}}, \quad (8.30)$$

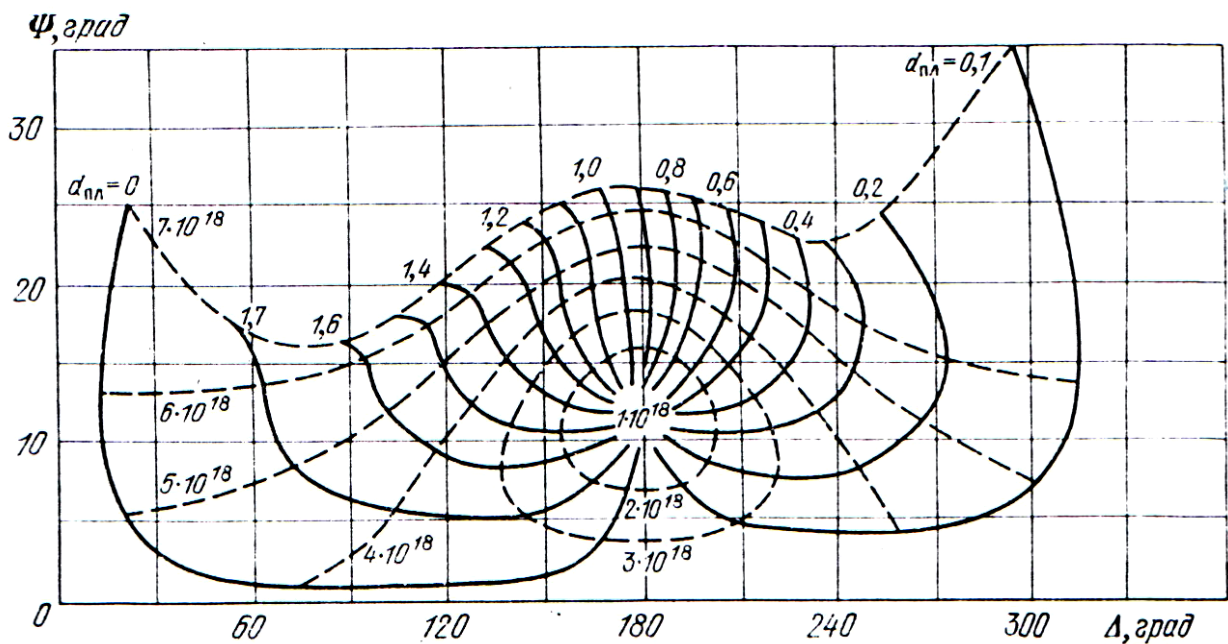
де  $n$  – коефіцієнт заломлення,  $k$  – коефіцієнт екстинкції,  $c$  – швидкість світла у вакуумі,  $\lambda$  – довжина хвилі світла,  $\varepsilon$  – діелектрична проникність ґратки ( $\varepsilon = n_0^2$ ),  $n_0$  – показник заломлення в бездисперсійному діапазоні,  $\rho$  – питомий опір,  $\tau$  – час життя. В цьому випадку розв'язок основного рівняння еліпсометрії для системи (епітаксійна плівка-сильнолегована підкладка) можна записати так:

$$\Psi, \Delta = f(d, N). \quad (8.31)$$

Якщо абсолютна похибка вимірювання  $\Psi$  і  $\Delta$  становить  $\pm 0,5^\circ$ , то метод еліпсометрії дозволяє визначати товщини епітаксійних шарів Si з питомим опором  $\rho = 1 \div 5$  Ом·см на Si-підкладці з  $\rho = 0,01$  Ом·см з точністю не гіршою  $\pm 0,03$  мкм ( $< 0,1\%$ ).

Гомоепітаксійну структуру Si  $n$ - $n^+$  і  $p$ - $p^+$  можна подати у вигляді одношарової моделі з різкою зміною оптичних властивостей на межі плівка-підкладка. Тоді значення  $d$  і  $N$  можна визначити за допомогою  $\Psi, \Delta = f(d, N)$  (рис. 8.20) навіть з урахуванням перехідного шару  $d_0$ . Набір типових номограм для різних значень  $d_0, N, d$  входить до комплексу технічного опису ІЧ-еліпсометра ЕИ-09ИТ-1,7-003.

ІЧ-еліпсометрія дозволяє неруйнівним методом вимірювати товщини епітаксійного  $d$  та перехідного  $d_0$  шарів і визначати концентрацію легуючої домішки в епітаксійному шарі. Аналогічні номограми можна побудувати для залежностей  $n, k = f(\mu, N)$  і  $\Psi, \Delta = f(\mu, N)$ . Крім того, також можна визначити ефективну масу носіїв заряду  $m^*$  і час життя  $\tau$ , оскільки вони входять у



**Рис. 8.20.** Номограма для визначення товщини і концентрації епітаксійної плівки в КЕС  $n$ - $n^+$ -типу ( $\lambda = 10,6$  мкм,  $\phi_1 = 65^\circ$ , суцільні лінії – товщина  $d$ (мкм), штрихові – концентрація  $N$ ( $\text{см}^{-3}$ ))

рівняння для оптичних констант Si-підкладки.

Застосування методу ІЧ-еліпсометрії не обмежується тільки контролем епітаксійних структур n-n<sup>+</sup> та p-p<sup>+</sup>-типу. Враховуючи прозорість високоомних напівпровідникових матеріалів на довжині  $\lambda = 10,6$  мкм, вказаний метод можемо з успіхом застосовувати для вимірювання товщин плівок у системах КНС, КНІ, Si\*-SiO<sub>2</sub>-Si, гетероструктурах тощо.

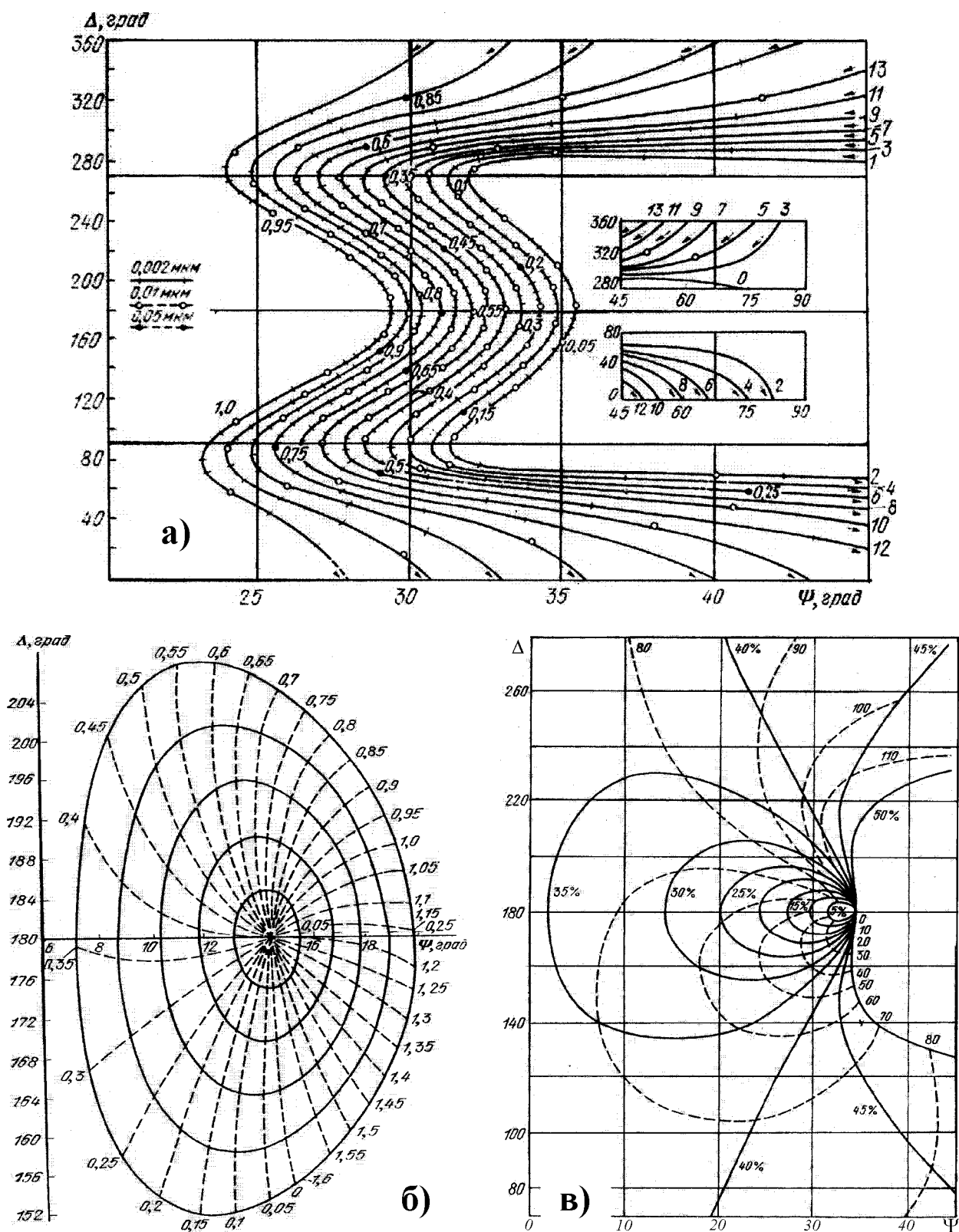
### 8.8.7. Еліпсометричний контроль полікристалічних шарів кремнію

Еліпсометрію можна також використовувати в якості неруйнівного методу прецизійного контролю товщини полікремнію (Si\*) та його оптичних параметрів як у видимому діапазоні спектру, так і в середньохвильовому чи ІЧ-діапазонах. Для цього використовують номограми, розраховані для певних структур з рядом фіксованих характеристик в межах значень, яких вони можуть набувати в кожному конкретному випадку. Розглянемо варіанти застосування еліпсометричних методів для дослідження плівок Si\*, що використовують для формування електрода затвора, а також нижніх рівнів багаторівневого розведення структур ВІС.

На рис. 8.21, а показана номограма розрахунку оптичних характеристик шарів Si\* структури Si\*-SiO<sub>2</sub>-Si, розрахована за умови рівності оптичних констант Si\* та Si-підкладки, а також фіксованого значення товщини оксиду  $d_{\text{SiO}_2} = 0,15$  мкм. Шляхом підбору та збігу експериментальних точок  $\Psi_e$ ,  $\Delta_e$  з теоретичними  $\Psi$ -,  $\Delta$ -кривими цієї номограми було визначено оптичні константи піролізних (630 °C) плівок Si\*, а саме коефіцієнт заломлення  $n = 4,0 \pm 0,1$  та коефіцієнт екстинкції  $k = 0,08 \pm 0,02$  ( $\lambda = 632,8$  нм).

У середньохвильовому ІЧ-діапазоні спектра обидва шари – полікремній та SiO<sub>2</sub> можна вважати прозорими, що значно спрощує еліпсометричні вимірювання та розрахунки таких систем. Для випромінювання довжиною  $\lambda = 10,6$  мкм оптичні константи Si\* і моно-Si можна вважати однаковими, оскільки в цьому діапазоні хвиль оптичні властивості кремнію визначаються поглинанням світла на вільних носіях заряду, тобто ступенем легування матеріалу. Крім того, зі збільшенням довжини хвилі зростає еліпсометричний період для Si\*, який, зокрема при  $\lambda = 10,6$  мкм та  $\varphi_1 = 65$ , становить уже 1,6 мкм. Це усуває проблему багатозначності, оскільки вимірювання товщин Si\* забезпечується вже в першому періоді поляризаційних кутів  $\Psi$  та  $\Delta$ . На рис. 8.21, б наведена  $\Psi$ -,  $\Delta$ -номограма для структури Si\*-SiO<sub>2</sub>-Si, розрахована відповідно до моделі двошарової системи з фіксованими значеннями  $n_{\text{Si}^*} = n_{\text{Si}} = 3,42$ ,  $k_{\text{Si}^*} = k_{\text{Si}} \approx 0$  та  $n_{\text{SiO}_2} = 1,45$ . Таку номограму можна використовувати для визначення товщин шарів полікремнію Si\* та оксиду SiO<sub>2</sub>, якщо товщина оксиду не перевищує 0,25 мкм.

Останнім часом для ізоляції елементів ВІС використовують субмікронні шари полікремнію, легованого киснем з атомарною часткою 3 ÷ 50% (структури Si\*(O<sub>2</sub>)-Si). На рис. 8.21, в наведена відповідна  $\Psi$ - $\Delta$ -номограма ( $\lambda = 632,8$  нм,  $\varphi_1 = 70$ ) для такої структури, за допомогою якої можна безпосередньо визначити концентрацію кисню в плівці (в %) та її товщину (в нм).



**Рис. 8.21.** Номограми для розрахунку параметрів систем: а)  $\text{Si}^*-\text{SiO}_2-\text{Si}$  ( $\lambda = 632,8 \text{ нм}$ ,  $\varphi_1 = 70^\circ$ ,  $d_{\text{SiO}_2} = 0,15 \text{ мкм}$ , суцільні лінії – коефіцієнт заломлення  $\text{Si}^*$ , поділки – фіксовані значення коефіцієнта екстинкції  $\text{Si}^*$ ); б)  $\text{Si}^*-\text{SiO}_2-\text{Si}$  ( $\lambda = 10,6 \text{ мкм}$ ,  $\varphi_1 = 65$ , суцільні лінії – товщина (мкм)  $\text{SiO}_2$ , штрихові – товщина (мкм)  $\text{Si}^*$ ); в)  $\text{Si}^*(\text{O}_2)-\text{Si}$  ( $\lambda = 632,8 \text{ нм}$ ,  $\varphi_1 = 70$ , суцільні лінії – концентрація кисню в плівці (%), штрихові – товщина (нм)  $\text{Si}^*$ )



### 8.8.8. Еліпсометричний метод контролю процесів літографії

Застосування еліпсометрії відкриває широкі можливості контролю та вдосконалення процесів фотолітографії, визначення товщини і рівномірності нанесення плівки фоторезисту на Si-пластини, дослідження процесів сушіння, задублення, експонування та проявлення резистивної плівки, контролю якості розкриття контактних вікон та їх профілювання тощо.

Фотолітографія є одним з найвідповідальніших етапів технологічного циклу формування субмікронних структур ВІС в якому необхідно забезпечити прецизійне виготовлення та контроль проміжних фотооригіналів (ПФО) проекційної літографії для відтворення топологічних розмірів  $0,25 \div 1$  мкм. З метою зниження інтерференційно-дифракційних явищ у процесі експонування на ПФО наносять відповідні просвітлюючі покриття, які змінюють величини коефіцієнтів відбиття та заломлення ультрафіолетових променів. В якості таких покриттів використовують шари  $Al_2O_3$ ,  $Si_xO_yN_z$ ,  $InO_2$ ,  $Fe_2O_3$ . На рис. 8.22 показано фотошаблон для контролю роздільної здатності субмікронної проекційної літографії з використанням амплітудно-фазозсувних ПФО.

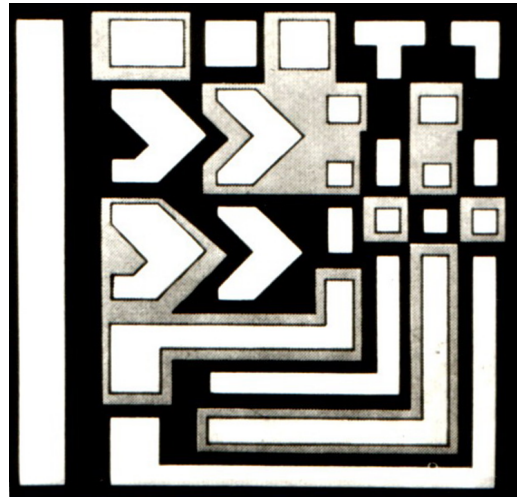
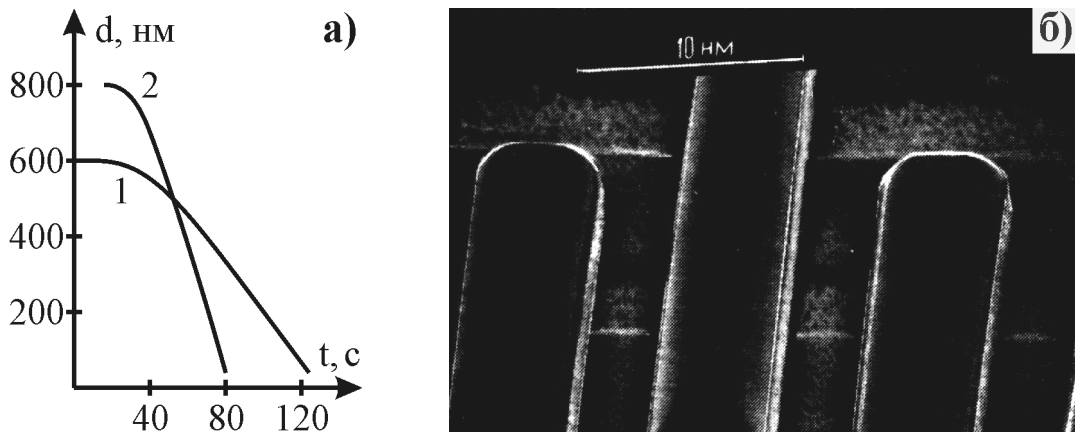


Рис. 8.22. Шаблон для контролю роздільної здатності субмікронної проекційної літографії

Оптимальний режим процесів експонування і проявлення передбачає повне видалення шару фоторезисту в той час, як діелектрична плівка, яка розміщена під ним, не підтравлюється, що забезпечує високу анізотропність плазмохімічного травлення субмікронних структур. Вимірюючи товщину та показник заломлення фоторезисту до та після вказаних процесів, можемо встановити, за яких умов забезпечуються їхні оптимальні режими. Такі залежності для фоторезистів ФП-383 та Ф-51МК демонструє рис. 8.23, а.

Характерною особливістю сучасних мікроелектронних технологій є подальше зменшення топологічних розмірів елементів і необхідність контролю параметрів тонких плівок безпосередньо на робочих пластинах з використанням тестових структур. Для вирішення цього завдання перспективним є застосування методу еліпсометрії дифрагованих пучків світла від періодичних структур (амплітудно-фазозсувні фотошаблони). Необхідна періодичність елементів структури для отримання дифракції світла створюється або на тестовій структурі, що вміщує в себе періодичні однакові елементи топології з масштабуванням їхніх розмірів, або такі дослідження виконують на спеціальних кремнієвих пластинах, на яких відтворюються елементи для еліпсометричних вимірювань і які проходять весь цикл формування структур.



**Рис. 8.23.** Вплив товщини плівки фоторезисту та високо-контрастного проявлення на роздільну здатність проекційної літографії: а) залежність товщини плівки після проявлення від часу її експонування; б) структура, виготовлена з використанням висококонтрастних фоторезистів

Подальшим розвитком еліпсометрії повинно стати вдосконалення техніки багатокутових вимірювань та розширення спектрального діапазону від ультрафіолетового до інфрачервоного для забезпечення прозорості (транспарентності) плівок, а також радіохвильового діапазону з використанням у кожному діапазоні джерел як фіксованих довжин хвиль, так і з неперервною зміною довжини хвилі.

Таким чином, за допомогою фотоелектронної спектроскопії можна з високою точністю здійснювати якісний і кількісний фізико-хімічний аналіз структур ВІС, тобто шляхом вимірювання кінетичної енергії чи енергії зв'язку фотоелектронів контролювати хімічні елементи та сполуки на поверхні цих структур, а за інтенсивністю або співвідношенням інтенсивностей спектральних ліній фотоелектронів визначати концентраційні профілі домішок. Неруйнівний характер ФЕС дозволяє проводити такі вимірювання безпосередньо на діючій структурі ВІС, а головним недоліком цього методу є хіба що висока вартість необхідного устаткування.

Цього недоліку позбавлений метод еліпсометрії (відбивної поляриметрії) – новий оптичний (лазерний) метод контролю приповерхневих шарів шляхом аналізу зміни поляризації світла, відбитого від поверхні, тобто комплексного коефіцієнта відбиття системи.

## Розділ 9. ОЖЕ-ЕЛЕКТРОННА СПЕКТРОСКОПІЯ ЯК ІНСТРУМЕНТ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНОГО АНАЛІЗУ СУБМІКРОННИХ СТРУКТУР ВІС

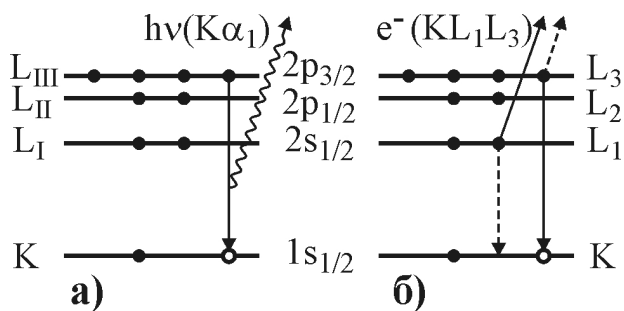
Якщо з внутрішньої електронної оболонки атома внаслідок дії електронного, рентгенівського чи  $\gamma$ -випромінювання вибито фотоелектрон (рис. 8.1, 2), то через деякий час відбувається заповнення утвореної вакансії електроном з вищих електронних оболонок (4). При цьому вивільнена енергія електрона або випромінюється у вигляді характеристичного рентгенівського кванта (5), або передається іншому електрону, який покидає атом (6). Емітовані в такий спосіб електрони мають енергію, яка відображає структуру енергетичних рівнів атома і не залежить від енергії збуджуючого випромінювання. Таке явище носить назву Оже-ефекту за іменем одного з його першовідкривачів П'єра Оже (Pierre Auger, 1925 р) та лежить в основі Оже-електронної спектроскопії (ОЕС) для аналітичних досліджень.

Оскільки Оже-процес передбачає наявність однієї вакансії в електронній оболонці та двох електронів на інших оболонках, то він не спостерігається для таких речовин, як водень, гелій чи атомарний літій. Енергія Оже-електронів становить від 10 еВ до 10 кеВ, однак практичний інтерес являють здебільшого низькоенергетичні (до 2 кеВ) електрони. Для електронів з такими енергіями величина вільного пробігу в твердому тілі не перевищує 2 нм. Це означає, що Оже-електрони проходять від місця свого виникнення без суттєвої втрати енергії шар товщиною лише в декілька нанометрів. Тому ОЕС є ефективним методом вивчення приповерхневих шарів твердих тіл, в тому числі функціональних шарів субмікронних структур ВІС.

### 9.1. Систематика та характеристики Оже-електронів

Позначення Оже-переходів багато в чому подібні до позначень рентгенівських характеристичних переходів за систематикою IUPAC (див. п. 6.1). Оскільки в Оже-процесі загалом беруть участь три електронні підрівні, то повне позначення Оже-переходу складається з термів цих підрівнів і має вигляд  $A_x B_y C_z$ , де  $A_x$  – підрівень з початковою вакансією електрона (діркою),  $B_y$  – підрівень, з якого відбувається перехід електрона на дірку  $A_x$ , внаслідок чого вивільняється достатньо енергії для емісії Оже-електрона з підрівня  $C_z$ .

На рис. 9.1 для прикладу показано заповнення первинної дірки в К-оболонці. Рентгенівському переходу  $L_{III} \rightarrow K$  ( $K\alpha_1$ ) відповідає електронний безвипромінювальний перехід К -  $L_3$  з емісією Оже-електрона з одного з підрівнів L-оболонки:  $L_1$ ,  $L_2$  чи  $L_3$  (показано емісію з підрівня  $L_1$ ). Результатом такого Оже-переходу є двічі іонізований атом з дірками на підрівнях  $L_1$  та  $L_3$ . Аналогічний кінцевий стан досягається також у випадку переходу К -  $L_1$  та емісією Оже-електрона з підрівня  $L_3$ . Якщо не враховувати надзвичайно малу різницю між енергією релаксації електронного підрівня  $L_1$ , збуреного наявністю дірки та підрівні  $L_3$  та енергією релаксації електронного підрівня  $L_3$ , збуреного наявністю дірки на підрівні  $L_1$ , то можна вважати переходи  $KL_1L_3$  та  $KL_3L_1$  тотожними, що в більшості випадків практично оправдано.

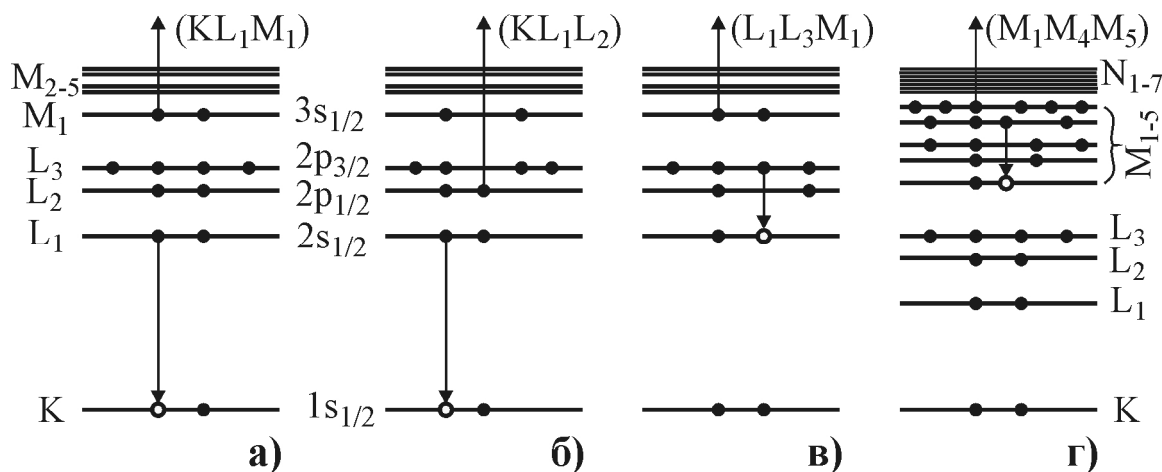


**Рис. 9.1.** Схема випромінювання рентгенівського кванта  $K\alpha_1$  (а) або емісії  $KL_1L_3$  Оже-електрона (б) після іонізації  $K$ -оболонки

енергій Оже-електронів (у випадку LMM-переходів таких типів вже 45). Оскільки енергії зв'язку електронів на підрівнях  $L_2$  та  $L_3$  мало відрізняються між собою ( $< 5\%$  для елементів з  $Z < 50$ ), то так само мало відрізняються між собою і енергії Оже-електронів  $KL_1L_2$  та  $KL_1L_3$ . Аналогічна картина спостерігається також для Оже-електронів  $KL_2L_2$ ,  $KL_2L_3$  та  $KL_3L_3$ . Такі подібні за енергією переходи прийнято позначати як  $KL_1L_{2,3}$  та  $KL_{2,3}L_{2,3}$  відповідно. Для вищих електронних оболонок аналогічними термами є  $M_{2,3}$ ,  $M_{4,5}$ ,  $N_{2,3}$ ,  $N_{4,5}$ ,  $N_{6,7}$  тощо.

Підрівні, які беруть участь в Оже-процесі, можуть належати довільним електронним оболонкам, важливо тільки, щоби енергія, яка вивільняється внаслідок заповнення електронної вакансії на підрівні  $A_x$  електроном з підрівня  $B_y$ , перевищувала енергію зв'язку електрона на підрівні  $C_z$ . В зв'язку з цим розрізняють класичні Оже-переходи з участю трьох або двох електронних оболонок (рис. 9.2, а, б) та так звані переходи Костера-Кроніга (рис. 9.2, в, г) як особливий випадок Оже-ефекту.

Зазвичай, найвищу інтенсивність мають Оже-лінії KLL, LMM, MNN...,



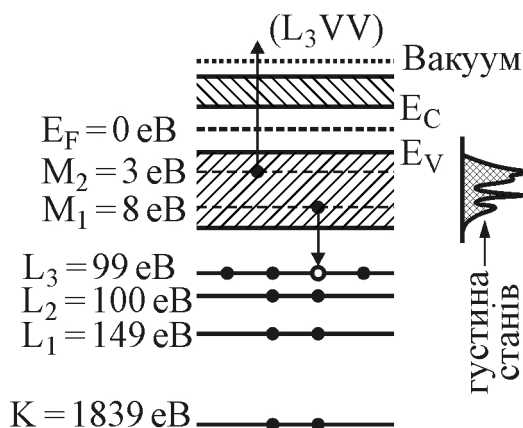
**Рис. 9.2.** Схеми Оже-переходів з участю трьох (а) та двох (б) електронних оболонок, переходів (в) і надпереходів (г) Костера-Кроніга

які відповідають переходам, показаним на рис. 9.2, б, тобто випадку, коли обидві електронні вакансії (дірки) утворюються внаслідок Оже-процесу в електронній оболонці, суміжній з тією, що містила початкову електронну вакансію. Значно нижчу інтенсивність мають переходи, в яких беруть участь підрівні з різних електронних оболонок, наприклад, KLM, KLN чи LMN, що зумовлено меншою ймовірністю таких переходів. На інтенсивність класичних Оже-ліній сильно впливають переходи Костера-Кроніга між підрівнями оболонки, що містить початкову вакансію, оскільки швидкість (імовірність) таких переходів набагато вища, ніж швидкість класичних Оже-переходів. Наприклад, якщо підрівень  $L_1$  містить початкову електронну вакансію, то з більшою ймовірністю буде відбуватися перехід Костера-Кроніга з підрівня  $L_2$  (чи  $L_3$ ) на підрівень  $L_1$ , ніж класичний Оже-перехід на цей підрівень з оболонки M.

Переходи Костера-Кроніга не спостерігаються тільки в тому випадку, якщо початкова електронна вакансія міститься в K-оболонці. Всі інші позначаються як LLM, LLN, MMN, MMO тощо. Крім того, для електронних оболонок, починаючи з M, можливі так звані надпереходи Костера-Кроніга (MMM, NNN, ...), коли всі електронні рівні, що беруть участь в Оже-процесі, належать одній оболонці. Оже-електрони, утворені внаслідок таких надпереходів, мають, зазвичай, невисокі значення енергії ( $< 200$  eV), набагато менші, ніж енергії класичних Оже-переходів, хоча для елементів з високими атомними номерами енергія Оже-електронів, зумовлених надпереходами Костера-Кроніга, може бути значно вищою.

У твердих тілах електрони зовнішніх оболонок настільки сильно взаємодіють між собою, що відповідні їм електронні підрівні розщеплюються в енергетичні зони, серед яких виділяють валентну зону та зону провідності. Зонна теорія дозволяє пояснити властивості металів, діелектриків і напівпровідників у термінах заповненості валентної зони електронами та наявності чи відсутності між нею і зоною провідності заборонених зон енергії. Для нас важливо те, що електрони валентної зони також можуть брати участь в Оже-процесі, а також те, що їхня енергія зв'язку мало відрізняється від енергії Фермі. Оже-переходи в твердих тілах з участю валентних електронів позначаються як  $A_x B_y V$  або  $A_x V V$ , залежно від того, один чи два валентні електрони беруть участь в Оже-процесі. Оже-переходи з участю валентної зони значно збільшують можливість дослідження речовин та твердих тіл. Зокрема для конденсованого літію перехід  $KVV$  – єдино можливий Оже-перехід, хоча для атомарного літію будь-які Оже-переходи неможливі.

На рис. 9.3 показана енергетична схема електронних підрівнів і зон моно-



**Рис. 9.3.** Схема енергетичних підрівнів монокристалічного кремнію та Оже-переходу  $L_3 V V$

кристалічного кремнію, а також Оже-переходу  $L_{2,3}VV$ . Співвідношення між реальними значеннями енергій електронів на підрівнях  $K$ ,  $L_{1,2,3}$  та  $M_{1,2}$  суттєвим чином відрізняються від пропорцій між їхніми схематичними зображеннями, що також відноситься і до рис. 9.1 та 9.2, розглянутих вище. Електронним підрівням  $M_1$  та  $M_2$  ізольованого атома відповідає валентна зона монокристала кремнію, максимумами розподілу електронних станів якої практично збігаються за енергією з вказаними підрівнями. Це означає, що імовірність Оже-переходу з участю електронів валентної зони найвища власне для тих електронів, що перебувають на електронних станах поблизу максимуму густини їхнього розподілу в зоні.

Якщо від енергії рентгенівського кванта, що відповідає Оже-переходу, відняти енергію зв'язку Оже-електрона, то отримаємо приблизне енергетичне положення максимуму Оже-піку. Для Оже-переходу  $L_{2,3}VV$  отримуємо таке значення енергії емітованих Оже-електронів:  $99(100) - 8 - 3 = 88(89)$  еВ, що добре узгоджується з енергією Оже-піку  $L_{2,3}M_1M_2$  ( $\approx 92$  еВ). Крім того, схема дозволяє отримати значення енергії Оже-електрона і для інших можливих переходів, зокрема  $KL_1L_{2,3}$ :  $1839 - 149 - 99(100) = 1591(1590)$  еВ, що приблизно відповідає експериментальному значенню 1619 еВ.

Причиною відмінності теоретично розрахованого значення енергії Оже-електрона від експериментального є те, що для обчислень було використано значення енергії зв'язку, отримані за допомогою ФЕС, тобто для нейтрального атома, який внаслідок фотоемісії електрона стає одноразово іонізованим. На відміну від ФЕС, Оже-процес відбувається в уже одноразово іонізованому атомі, а результатом є двічі іонізований атом. Електронні вакансії (дірки), які спричиняють Оже-процес, та ті, що виникають у результаті емісії Оже-електрона, суттєво впливають на значення енергії сусідніх електронів оболонки і в меншій мірі – на електронів сусідньої оболонки. З урахуванням цього енергія Оже-електрона, емітованого внаслідок Оже-переходу  $A_xB_yC_z$ , визначається як:

$$E_{A_xB_yC_z} = E_{A_x} - E_{B_y}^* - E_{C_z}^* - \varphi, \quad (9.1)$$

де  $E_i$  позначає енергію зв'язку електрона на  $i$ -му електронному підрівні ( $A_x$ ,  $B_y$  чи  $C_z$ ), знак "\*" означає, що слід використовувати енергію зв'язку не в основному, а збудженому стані за наявності електронних вакансій на внутрішніх оболонках,  $\varphi$  – сукупна робота виходу взірця та електрода аналізатора енергії Оже-електронів. Якщо енергію Оже-електрона вимірюють від рівня Фермі, а не від рівня вакууму, то величину  $\varphi$  слід опустити.

Таким чином, енергія Оже-електрона залежить тільки від енергії електронних підрівнів і для кожного елемента завжди існує характерний набір Оже-піків, що можна використати для ідентифікації елемента. Навіть у тому випадку, коли один або два електрони, що беруть участь в Оже-процесі, перебувають у валентній зоні, такий аналіз дозволяє чітко ідентифікувати елементи, оскільки найбільшим членом рівняння (9.1) завжди є енергія зв'язку первинно іонізованого підрівня  $A_x$ .

Рівняння (9.1) дозволяє точно отримати енергію Оже-електрона, однак

для цього слід знати енергії зв'язку електрона на відповідних переходу підрівнях за наявності сусідніх електронних вакансій (дірок). У більшості випадків такі значення енергії відомі лише наближено, що не дає можливості використовувати їх для ідентифікації Оже-піка. Існує ряд підходів до вирішення цієї проблеми, один з яких передбачає використання емпіричної формули, отриманої Чангом і Дженкінсом, яка є достатньо точною для більшості практичних застосувань:

$$\begin{aligned} E_{A_x B_y C_z}^Z &= E_{A_x}^Z - E_{B_y}^Z - E_{C_z}^Z - (E_{B_y}^{Z+1} - E_{B_y}^Z + E_{C_z}^{Z+1} - E_{C_z}^Z)/2 = \\ &= E_{A_x}^Z - (E_{B_y}^Z + E_{B_y}^{Z+1})/2 - (E_{C_z}^Z + E_{C_z}^{Z+1})/2, \end{aligned} \quad (9.2)$$

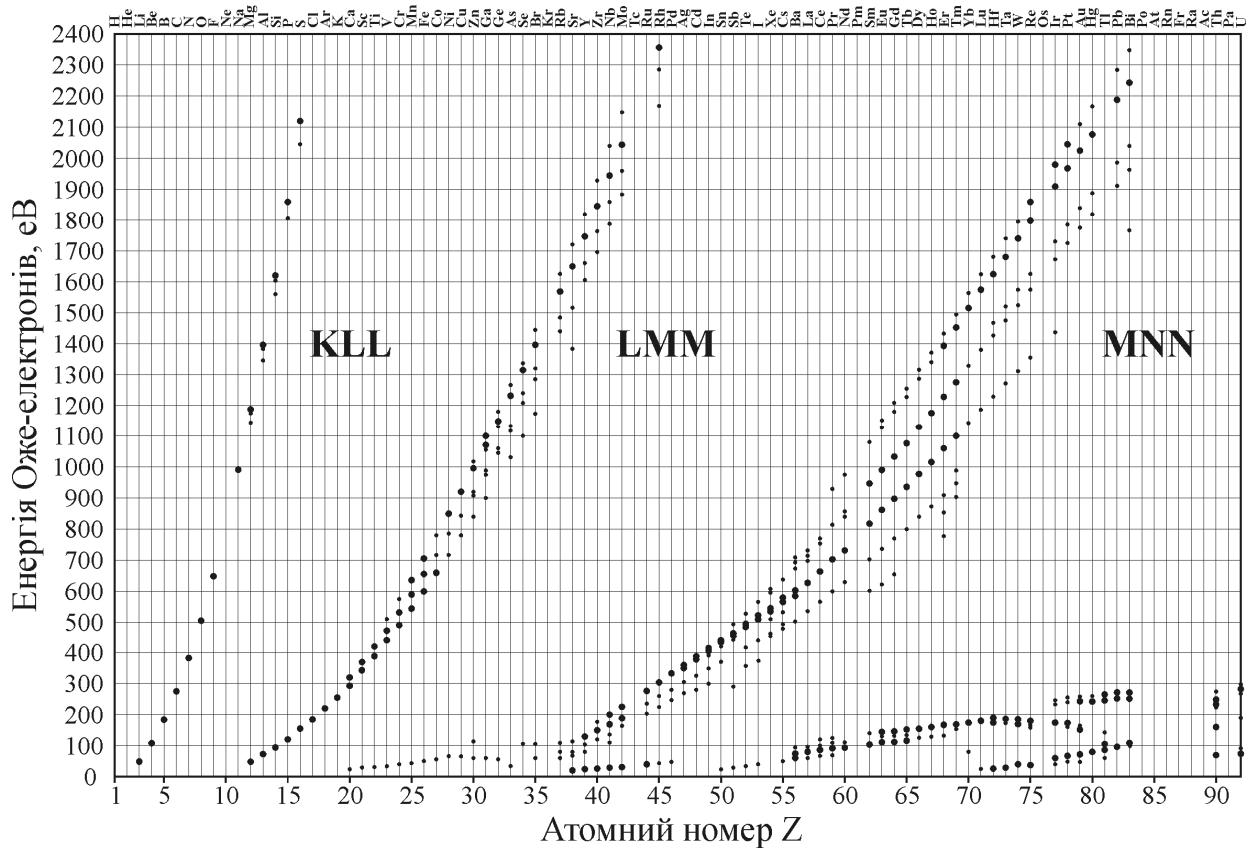
де  $E_i^Z$  – енергії зв'язку  $i$ -тих підрівнів у елементі з атомним номером  $Z$ ,  $E_i^{Z+1}$  – енергії зв'язку тих же підрівнів для наступного атома періодичної системи.

Ідентифікацію Оже-піків у спектрах вторинних електронів можна здійснювати шляхом порівняння вимірних значень енергій електронів з енергіями, розрахованими згідно з (9.2) чи іншими методами. Однак тепер існує значна кількість різноманітних атласів експериментальних Оже-спектрів, у яких вказано енергію Оже-піків та чітко ідентифіковані переходи, що їх викликають. Хоча існують деякі відмінності в енергіях піків чи їхній взаємній інтенсивності, такі атласи надзвичайно широко використовуються на практиці. Деякі з них доступні також в мережі Internet, наприклад, <http://www.lasurface.com/aes/> або <http://silicon.dvo.ru/aes/album.php>.

Рис. 9.4 демонструє залежність енергії найбільш інтенсивних Оже-піків від атомного номера елемента для елементів періодичної системи до урану включно. Більшість Оже-піків групуються в смуги, серед яких однозначно можна ідентифікувати тільки KLL-, LMM- та MNN-серії. Низькоенергетичні Оже-піки для елементів з  $Z = 20 \div 35$  зумовлені, здебільшого, переходами Костера-Кроніга LLM, а для елементів з  $Z = 50 \div 92$  – як аналогічними переходами MMN чи надпереходами MMM, так і класичними Оже-переходами NOO.

З рівняння (9.1) випливає, що для важких елементів, за умови достатньої енергії первинного електрона, може бути велика кількість енергетично можливих Оже-переходів, оскільки зростає кількість електронних оболонок та відповідно підрівнів. Однак насправді для більшості переходів імовірність (а отже, інтенсивність) настільки мала, що спостерігаються тільки деякі з них.

Причиною цього є те, що первинна електронна вакансія на підрівні внутрішньої оболонки може призводити не тільки до Оже-ефекту, але й до випромінювання рентгенівського кванта (рентгенівської флюоресценції). Обидва ці процеси є взаємно конкурентними, тобто якщо імовірність переходу електрона з вищих орбіт на вакансію внутрішньої оболонки з випромінюванням рентгенівського кванта позначити  $w_{\text{рад}}$ , а перехід зі збудженням Оже-електрона –  $w_{\text{Оже}}$ , то сума цих імовірностей практично рівна одиниці:  $w_{\text{рад}} + w_{\text{Оже}} \approx 1$ . Співвідношення між  $w_{\text{рад}}$  та  $w_{\text{Оже}}$  залежить як від порядкового номера елемента  $Z$ , так і від енергії первинного іонізованого підрівня внутрішньої оболонки. Зокрема імовірність Оже-ефекту з участю



**Рис. 9.4.** Енергії найбільш інтенсивних Оже-піків та їхня залежність від атомного номера елемента  $Z$ . Величина точки приблизно відображає інтенсивність (імовірність) Оже-переходу

зовнішніх електронних оболонок завжди вища, ніж для внутрішніх оболонок і зменшується зі зростанням атомного номера елемента. Наприклад, для легких елементів з  $Z \leq 15$  імовірність KLL Оже-переходів становить  $\approx 0,95$ , а вже для елементів  $Z > 35$  вона менша 0,5. Однак для цих елементів більш імовірними є LMM-переходи, а для ще важчих – MNN-переходи. Емпірично встановлено, що найвища інтенсивність Оже-ліній відповідає тим електронним переходам, які відбуваються між електронними підрівнями з енергією зв'язку приблизно 2 кеВ.

Інтенсивність емісії Оже-електронів, які зумовлені Оже-переходом  $A_x V_y C_z$ , визначається як добуток перерізу іонізації  $\sigma$ , що характеризує імовірність виникнення вакансії на підрівні  $A_x$ , на імовірність  $w_{ABC}$  того, що рекомбінація утвореної дірки відбувається в результаті власне Оже-переходу  $A_x V_y C_z$ . Переріз  $\sigma$  іонізації атома первинними електронами з енергією  $E_{\pi}$  залежить від енергії зв'язку електрона  $E_{Ax}$  на підрівні  $A_x$  та від енергії  $E_{\pi}$ . Значення  $\sigma$  рівне нулю, якщо  $E_{\pi} < E_{Ax}$ . Після досягнення порогу іонізації, тобто у випадку  $E_{\pi} = E_{Ax}$ , зі збільшенням енергії первинних електронів  $E_{\pi}$  величина  $\sigma$  достатньо швидко зростає до максимального значення  $(\sigma(E_{Ax}))_{\max}$ , яке приблизно відповідає значенню  $E_{\pi} \approx 5E_{Ax}$ . З подальшим збільшенням енергії  $E_{\pi}$  величина  $\sigma$  повільно спадає. Залежність перерізу іонізації  $\sigma$  від  $E_{\pi}$  зводиться, зазвичай, до залежності від співвідношення  $U = E_{\pi} / E_{Ax}$ , тому

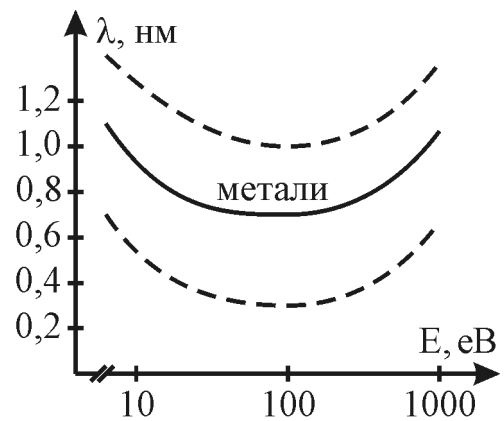


величина  $\sigma(E_{Ax}, E_{п})$  визначається як добуток функцій:

$$\sigma(E_{Ax}, E_{п}) = \sigma(E_{Ax})_{\max} \cdot f(U). \quad (9.3)$$

Для всіх Оже-ліній у межах однієї серії, наприклад LMM чи MNN, величина перерізу  $\sigma(E_{Ax}, E_{п})$  одна і та ж, тому співвідношення між інтенсивностями цих Оже-ліній повністю визначається ймовірністю  $w_{ABC}$  переходу  $A_x B_y C_z$ , яка ще важче піддається математичному опису, оскільки залежить не тільки від внутрішньоатомного електронного оточення, але й від зовнішнього, зумовленого взаємодією з іншими атомами твердого тіла чи хімічної сполуки. Оскільки знання взаємної інтенсивності Оже-ліній необхідне для хімічного аналізу речовин, то замість теоретично розрахованих інтенсивностей, набагато зручніше використовувати емпіричні дані, тим більше, що для більшості речовин, у тому числі хімічних сполук, уже виміряні приблизні інтенсивності основних Оже-ліній та опубліковані в спеціальних довідниках чи атласах.

Ще однією величиною, що описує емісію Оже-електронів із твердого тіла, є їхня середня глибина виходу. На енергію емітованих атомом Оже-електронів під час їхнього руху з об'єму твердого тіла до поверхні впливають процеси непружного розсіювання, зокрема на плазмонах. Якщо втрати енергії будуть значними, то такі електрони не дають внеску в інтенсивність Оже-піка, а проявляються у вигляді відповідних піків втрат з енергією  $E_{ABC} - \Delta E$  або губляться на тлі істинно вторинних електронів (див. п. 9.2). Середнє значення довжин вільного пробігу (глибин виходу)  $\lambda$ , як функції енергії електронів, демонструє рис. 9.5.

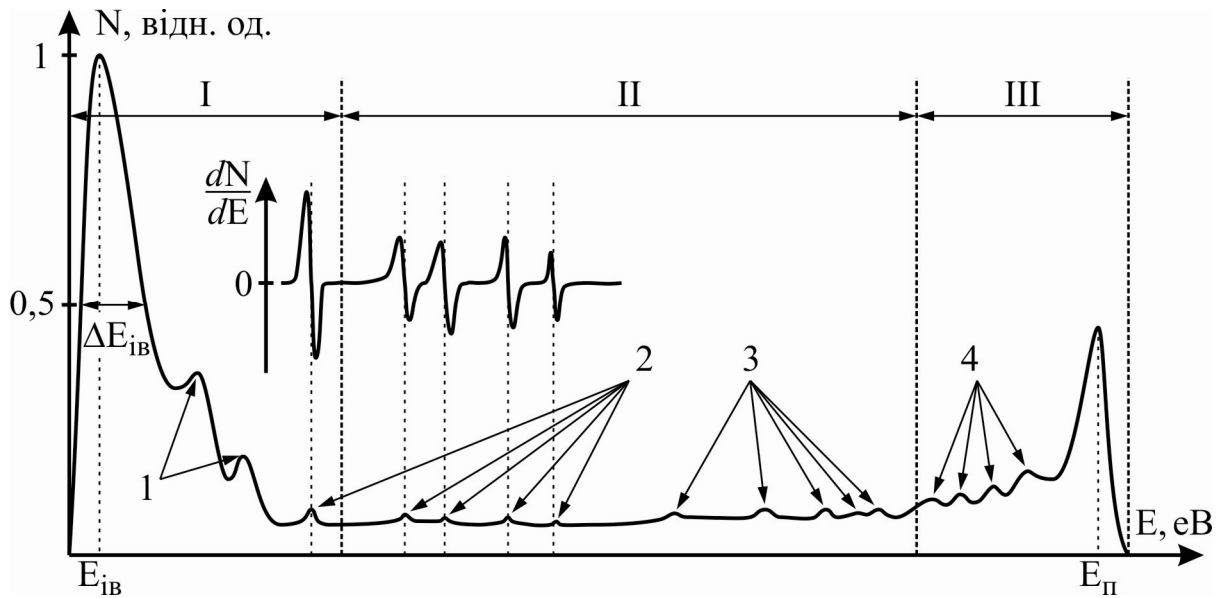


**Рис. 9.5.** Залежність середньої величини вільного пробігу електрона  $\lambda$  від його енергії

На відстані  $h$  від поверхні твердого тіла інтенсивність струму Оже-електронів зменшується пропорційно  $e^{-h/\lambda}$ . Зокрема це означає, що внаслідок проходження Оже-електронів з енергією 2 кеВ через шар товщиною 0,4 ÷ 2 нм їхня енергія зменшується до 20 еВ. Таким чином, можна зробити висновок, що Оже-електрони, які покидають поверхню твердого тіла, виникають тільки в декількох приповерхневих атомних шарах твердого тіла.

## 9.2. Положення Оже-піків у спектрі вторинних електронів

Первинну іонізацію можна здійснити за допомогою будь-якого іонізуючого випромінювання, зазвичай за допомогою високоенергетичних електронів. Такий вибір можливий завдяки відносній простоті реалізації електронного пучка, варіації його інтенсивності та енергії, здатності до фокусування і формування растра. Крім того, типові джерела електронів практично не впливають на якість надвисокого вакууму, необхідного для



**Рис. 9.6.** Схематичне зображення спектра електронної емісії твердого тіла, опроміненого первинними електронами з енергією  $E_{п}$ . 1) пружне розсіювання повільних істинно вторинних електронів на плазмонах, 2) Оже-піки, 3) іонізаційні піки, 4) піки характеристичних втрат енергії первинних електронів

Оже-досліджень. Єдиним недоліком такого способу іонізації є високий фоновий рівень струму вторинних та відбитих первинних електронів, який маскує слабо помітні Оже-піки.

Емісія вторинних електронів виникає внаслідок опромінення поверхні твердого тіла пучком первинних електронів. На спектр вторинної електронної емісії накладається спектр пружно та непружно відбитих первинних електронів, тому сумарний типовий спектр електронної емісії має досить складну форму, як показано на рис. 9.6. Спектр електронної емісії, тобто залежність кількості  $N$  емітованих електронів (величини струму) від їхньої енергії  $E$ , визначається хімічним складом речовини та структурою твердого тіла, станом його поверхні, енергією первинних електронів і кутом їх падіння на поверхню. Зазвичай, у цьому спектрі виділяють три характерні діапазони, де за умовну межу між діапазонами I і II вибрано значення енергії емітованих електронів  $E = 50$  eV, а між діапазонами II та III –  $\approx E_{п} - 30$  eV. Очевидно, що таке розмежування має зміст тільки тоді, коли енергія первинних електронів  $E_{п}$  перевищує 80 eV.

У випадку середніх значень енергії первинних електронів ( $0,1 \div 1$  keV) найбільша частка емітованих електронів припадає на повільні, так звані істинно вторинні електрони (діапазон I). Розглянемо детально процес виникнення істинно вторинної електронної емісії.

Більша частка первинних електронів настільки глибоко проникає в тверде тіло, що покинути його вже не може. Внаслідок розсіювання первинні електрони витрачають значну частину своєї енергії головним чином на збудження фонів (теплових коливань ґратки), а решту енергії передають

вторинним електронам. При цьому енергія передається здебільшого не валентним електронам, а електронам глибших енергетичних зон, розташованих ближче до ядра атома твердого тіла. В результаті такої іонізації відбувається міжзональний перехід вторинних електронів на вільні рівні енергії зони провідності. Рухаючись у різних напрямках та взаємодіючи з валентними електронами, вторинні електрони поступово втрачають енергію, тому тільки незначна їх частина на підході до поверхні твердого тіла має енергією, достатню для подолання потенційного бар'єра. Власне ці електрони й називаються істинно вторинними.

Спектр таких електронів містить досить широкий максимум поблизу  $E_{iv}$ . Форма спектру, положення максимуму  $E_{iv}$  та значення напівширини  $\Delta E_{iv}$  практично не залежать від енергії первинних електронів  $E_p$ , якщо  $E_p \geq 20$  еВ. Для металів і напівпровідників  $E_{iv} = 1,5 \div 3$  еВ,  $\Delta E_{iv} = 3 \div 10$  еВ; для діелектриків вказані величини дещо менші:  $E_{iv} \approx 1$  еВ,  $\Delta E_{iv} \approx 1,5 \div 3$  еВ.

На тлі спектра істинно вторинних електронів можуть проявлятися вузькі піки, зумовлені резонансним пружним розсіюванням повільних електронів на плазмонах (колективних коливаннях валентних електронів), а також піки низькоенергетичних Оже-електронів.

Діапазон III демонструє спектр пружно відбитих первинних електронів. У цьому діапазоні найінтенсивнішим є пік з енергією, що дорівнює енергії первинних електронів  $E_p$ . В загальному випадку, півширина цього піку дещо більша, ніж півширина енергетичного спектра падаючих електронів, що зумовлено їхньою взаємодією з фононами твердого тіла. В результаті такої взаємодії відбиті електрони втрачають чи набувають деякої енергії (енергії фонона  $E_\phi$ ) величиною до 0,1 еВ. Піки, зумовлені електрон-фононою взаємодією, мають незначну інтенсивність, вони накладаються на пік пружно відбитих електронів, що призводить до збільшення його півширини внаслідок недостатньої роздільної здатності вимірювального устаткування.

Зліва від піку пружно відбитих електронів розташовується ряд максимумів, які відповідають первинним електронам, що зазнали дискретних втрат енергії величиною до декількох електронвольт. Такі втрати енергії виникають внаслідок міжзонних електронних переходів, характерних для конкретної речовини твердого тіла, тому називаються характеристичними втратами. Крім того, до характеристичних втрат належать також піки, зумовлені збудженням поверхневих і об'ємних плазмонів. Вони, зазвичай, мають енергію на  $20 \div 25$  еВ меншу, ніж  $E_p$ . Енергетичне положення максимумів характеристичних втрат залежить від енергії первинних електронів  $E_p$ , що дозволяє відділити їх від Оже-піків простою зміною енергії  $E_p$ .

Діапазон II відповідає спектру непружно відбитих первинних електронів, на тлі якого виділяються дві групи піків вторинних електронів, зумовлених іонізацією електронних оболонок атомів. Різниця між групами піків полягає тільки в способі надання електронам відповідних оболонок енергії, більшої, ніж їхня енергія зв'язку  $E_{zv}$ . Якщо причиною іонізації електронної оболонки є первинний електрон з енергією  $E_p$ , то максимальна енергія емітованого вторинного електрона становитиме  $E_1 = E_p - E_{zv}$ . Цій енергії вторинних

електронів відповідає положення різкої спадної ділянки іонізаційного піка. Енергетичне положення іонізаційних піків, таким чином, залежить від енергії первинних електронів  $E_p$ , що дозволяє виокремити такі піки подібно до піків характеристичних втрат.

Друга група піків відповідає власне Оже-переходам. В цьому випадку електрону, що перебуває на деякому електронному підрівні  $C_z$ , передається енергія  $E = E_{Ax} - E_{By}$  переходу іншого електрона з підрівня  $B_y$  (підрівні  $B_y$  та  $C_z$  можуть збігатися) на вакансію глибше розташованого електронного підрівня  $A_x$ . Емітований у такий спосіб Оже-електрон набуває енергії згідно з (9.1):  $E_{Oже} = E - E_{Cz}$ . Оскільки величина  $E_{Oже}$  визначається енергетичним станом електронів на трьох електронних підрівнях, що беруть участь в Оже-процесі та не залежить від енергії первинного електрона, то положення Оже-піків на спектрі вторинних електронів для вибраного хімічного елемента є чітко фіксованим і може використовуватись для визначення елементного складу речовини.

Типові значення струму Оже-електронів не перевищують  $10^{-10}$  А, що в  $10^5 \div 10^8$  разів менше величини струму первинного збуджуючого електронного пучка. Тому для реєстрування Оже-піків застосовують спеціальні високочутливі Оже-спектрометри. Крім того, на загальному тлі непружно відбитих первинних електронів Оже-піки слабо помітні. Для їх виокремлення Оже-спектр подають у диференційній формі, що дозволяє підвищити інтенсивність слабких піків, чітко визначити їхнє енергетичне положення, а також виявити тонку структуру Оже-піків, непомітну в звичайному спектрі. На рис. 9.6 диференційний спектр  $dN/dE$  в інтервалі енергій Оже-піків показано у вигляді вставки.

### 9.3. Експериментальне обладнання Оже-спектрометрів та аналіз спектрів.

Висока поверхнева чутливість методу ОЕС вимагає надвисокого вакууму для запобігання суттєвому впливу залишкових газів на опромінювану поверхню упродовж часу, необхідного для реєстрування Оже-спектра. З кінетичної теорії газів відомо, що кількість молекул, адсорбованих на поверхні одиничної площі, становить:

$$N_A = \frac{p \cdot s \cdot \tau}{\sqrt{2\pi \cdot m_a \cdot kT}}, \quad (9.4)$$

де  $p$  – тиск,  $s$  – імовірність захоплення молекул поверхнею (коефіцієнт прилипання),  $\tau$  – середній час перебування молекули на поверхні,  $m_a$  – маса молекули,  $T$  – температура.

Величина  $\tau$  характеризує час встановлення рівноваги між процесами адсорбції та десорбції і фактично рівна часу  $t_A$ , упродовж якого на поверхні свіжого сколу поверхні твердого тіла (монокристала) формується приповерхневий газовий шар із поверхневою концентрацією  $N_A$ .

Найбільш несприятливому випадку відповідає максимальне значення  $s = 1$ . Це означає, що всі молекули газу, які наблизились до поверхні твердого

тіла, беруть участь у формуванні приповерхневого газового шару. Залишковий газ вакуумної камери складається здебільшого з молекул азоту та кисню з невеликими домішками молекул масел, які використовують у форвакуумних і дифузійних помпах. Якщо вважати, що молекулярна маса такого газу  $M_a \approx 29$ , а температура всередині камери  $T = 293 \text{ K}$ , то час формування моношару з поверхневою концентрацією  $N_A = 10^{15} \text{ см}^{-2}$  становитиме  $t_A \approx 3,25 \cdot 10^{-4} / p$ . У випадку тиску  $10^{-6} \text{ Па}$  отримуємо, що час формування моношару становить приблизно 5,5 хв (325 с).

Такий моношар зменшує величину Оже-струму на величину  $30 \div 70\%$  для Оже-електронів з енергіями  $80 \div 800 \text{ eV}$ , тобто спектр Оже-електронів суттєвим чином залежить від властивостей адсорбційного шару. Для зменшення впливу адсорбованих на поверхні молекул слід забезпечити такий тиск у вимірювальній камері, щоби за час вимірювання Оже-спектра на поверхні монокристала сформувалось лишень 0,1 моношару, тоді вплив цього шару на Оже-спектр буде незначним ( $\leq 10\%$ ). Якщо врахувати, що середній час вимірювання Оже-спектра становить приблизно 1 год, то тиск залишкових газів повинен задовільняти умову  $p \leq 10^{-8} \text{ Па}$ , що відповідає часу формування моношару  $t_A \approx 3,25 \cdot 10^4 \approx 9 \text{ год}$ .

Для забезпечення такого рівня вакууму застосовують комплекс заходів, який передбачає багатоступеневу систему відкачування робочої камери з використанням форвакуумних або цеолітових (безмасляних) помп для отримання попереднього рівня тиску до  $10^{-3} \text{ Па}$  та дифузійних або іонних помп для отримання кінцевого тиску  $10^{-8} \text{ Па}$ . Крім того, всі елементи вакуумної камери виготовляють з нержавіючої сталі, звареної аргонно-дуговим методом, які з'єднують між собою за допомогою мідних прокладок, що дозволяє прогрівати все устаткування до температур  $\approx 200 \text{ }^\circ\text{C}$  з метою знегажування.

Надвисоковакуумна вимірювальна система передбачає наявність декількох робочих камер, ізольованих між собою шиберами: шлюзова камера для введення-виведення взірця з атмосфери без загального розвакуування системи, камера препарування для проведення попередніх маніпуляцій з взірцем (нагрівання, відпал, осадження тонких шарів, іонне травлення, сколювання поверхні тощо), камера аналізу (вимірювальна камера), в якій здійснюється безпосереднє вимірювання Оже-спектра. Для розміщення тримача взірця у вимірювальній камері застосовують різноманітні маніпулятори (каруселі), геометрія яких визначає розміри взірця. Зазвичай, взірці мають площу  $5 \times 5 \text{ мм}^2$  та незначну товщину.

Первинне збудження (створення вакансій на внутрішніх оболонках) здійснюють за допомогою електронних гармат (рис. 7.17) з використанням термоелектронних катодів, покритих гексаборидом лантану ( $\text{LaB}_6$ ), або автоемісійних вольфрамових катодів з високою густиною автоемісійного струму. Продуктивність методу ОЕС безпосередньо залежить від параметрів електронної гармати. Типова енергія первинного пучка електронів варіюється в межах  $3 \div 10 \text{ кеВ}$ , струм –  $0,1 \div 10 \text{ мкА}$ , розміри пучка –  $1 \div 100 \text{ мкм}$ . В деяких окремих випадках розмір пучка може сягати  $50 \text{ нм}$ .

Для отримання Оже-спектра необхідно реєструвати в заданому енергетичному  $dE$  та кутовому  $d\Omega$  інтервалі кількість Оже-електронів, які покидають поверхню твердого тіла за одиницю часу, тобто енергетичний та кутовий розподіл  $N_{\text{Оже}}(E, \Omega)$ . Кутовий розподіл використовують, здебільшого, для вивчення структури хвильових функцій електронів на атомних підрівнях та орбіталях, тому для хімічного аналізу слід реєструвати власне енергетичний розподіл  $N_{\text{Оже}}(E) = \int N(E, \Omega) d\Omega$  або ж відповідний йому розподіл Оже-струму  $I_{\text{Оже}}(E) = e \cdot N_{\text{Оже}}(E)$ .

Як було зазначено вище (п. 9.2), Оже-переходи проявляються переважно у вигляді незначних піків, сходинок чи нерівномірностей на тлі вторинних електронів, тобто реєстрований сигнал  $N(E)$  є сумою Оже-сигналу та фонового сигналу вторинних електронів:

$$N(E) = N_{\text{Оже}}(E) + N_{\text{в}}(E). \quad (9.5)$$

Оскільки величина  $N_{\text{в}}(E)$  може сягати до 30% від кількості електронів первинного пучка  $N_{\text{п}}$ , то виокремлення Оже-піків, що мають незначну амплітуду порівняно зі значенням  $N_{\text{в}}(E)$ , є досить складним завданням, яке можна вирішити двома способами.

Загальноприйнятим методом виокремлення Оже-піків є отримання похідної функції розподілу  $dN(E)/dE$ . Диференціюючи (9.5), отримуємо:

$$dN(E)/dE = dN_{\text{Оже}}(E)/dE + dN_{\text{в}}(E)/dE. \quad (9.6)$$

Похідні  $dN(E)/dE$  та  $dN_{\text{Оже}}(E)/dE$  фактично збігаються за величиною, оскільки фоновий сигнал описується переважно степеневою функцією  $N_{\text{в}}(E) = K \cdot E^{-m}$ , яку в невеликому околі Оже-піку можна вважати практично лінійною. Це означає, що величина  $dN_{\text{в}}(E)/dE$  практично стала та близька до нуля. На рис. 9.7, а, б схематично показано розподіл  $N(E)$  в околі гіпотетичного Оже-піку та відповідний йому розподіл  $dN(E)/dE$ . Тут вибрано лінійний розподіл інтенсивності фонового сигналу вторинних електронів  $N_{\text{в}}(E)$  в околі Оже-піку, що проявляється у вигляді сталого незначного внеску  $dN_{\text{в}}(E)/dE$  в похідну функції розподілу тоді, як Оже-пік реєструється у вигляді подвійного піку з додатним максимумом і від'ємним мінімумом.

За енергію Оже-електрона приймають, зазвичай, енергетичне положення мінімуму високоенергетичного від'ємного відхилення в розподілі  $dN(E)/dE$ . Очевидно, що така умовна енергія не відповідає енергії реального піку  $(E_{\text{Оже}})_{\text{мах}}$  в недиференційному (звичайному) спектрі та буде відрізнятися від неї на величину  $\Delta E_{\text{Оже}}$ , залежну від ширини піку. Тому не слід очікувати точного збігу експериментальних та розрахункових даних енергії Оже-електронів, однак такий збіг у більшості випадків не потрібний, оскільки на практиці ідентифікація Оже-переходів здійснюється за допомогою атласів Оже-спектрів, які також подані в диференційній формі.

Диференціювання сигналу  $N(E)$  можна здійснювати безпосередньо в процесі його реєстрування за допомогою диференційних методик. У такий спосіб можна надійно виокремити Оже-піки, дослідити їхню тонку структуру та визначити енергію Оже-електронів, яка відповідає Оже-переходу.

Другий метод виокремлення Оже-піків застосовують у випадку визначення концентрації хімічного елемента, ідентифікованого за диференціальним спектром. Для цього необхідно знати загальну кількість електронів (струм) Оже-переходу, що відповідає цьому елементу, для чого слід здійснити інтегрування сигналу Оже-піка в околі його енергетичного максимуму  $(E_{\text{Оже}})_{\text{max}}$ :

$$I_{\text{ABC}} = e \cdot N_{\text{ABC}} = e \cdot \int N(E) dE \quad (9.7)$$

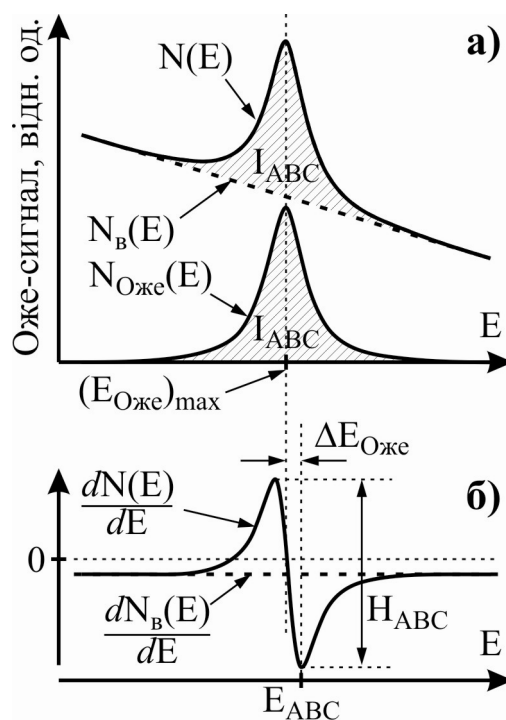
На рис. 9.7, а Оже-струму переходу  $A_x B_y C_z$  відповідає заштрихована площа  $I_{\text{ABC}}$  на залежності  $N_{\text{Оже}}(E)$ , яка практично збігається за величиною з аналогічною площею на залежності  $N(E)$ .

Для виокремлення Оже-піку необхідно, насамперед, встановити характер залежності фонового сигналу вторинних електронів  $N_B(E)$  та, згідно з (9.5), відняти отриману величину від сумарного сигналу:  $N_{\text{Оже}}(E) = N(E) - N_B(E)$ . У більшості випадків залежність фонового сигналу від енергії є лінійною або злегка степеневою.

Оскільки в реальному Оже-спектрі піки, що відповідають близьким за енергією Оже-переходам, можуть накладатися один на одного, утворюючи складну форму сигналу, то наступним етапом дослідження спектра  $N_{\text{Оже}}(E)$  є його розклад на окремі Оже-піки. При цьому враховують, що сигнал окремої спектральної лінії описується розподілом Лоренца з більшою чи меншою часткою розподілу Гауса, зумовленого апаратною функцією реєструючого устаткування. Після виокремлення піків можна обчислити їхні інтегральні інтенсивності  $I_{\text{ABC}}$  шляхом вимірювання відповідних їм площ.

Такий спосіб отримання сумарного (інтегрального) Оже-струму  $I_{\text{ABC}}$  практично не застосовний для слабких піків, тому в більшості випадків для аналізу методом ОЕС використовують величину  $H_{\text{ABC}}$  (рис. 9.7, б), яку називають амплітудою подвійного піку. Якщо інтенсивність Оже-піку описується здебільшого розподілом Гауса, то  $H_{\text{ABC}}$  пропорційна  $I_{\text{ABC}}$ . Для асиметричних Оже-піків таке співвідношення між  $H_{\text{ABC}}$  та  $I_{\text{ABC}}$  у певній мірі наближене, однак для відносних вимірювань це має суттєве значення.

При обчисленні інтегрального Оже-струму  $I_{\text{ABC}}$  слід враховувати, що внаслідок розсіювання Оже-електронів одному і тому ж Оже-переходу може відповідати декілька піків, які відрізняються на величину енергії характеристичних втрат, тому величина  $I_{\text{ABC}}$  являє собою сумарне значення Оже-



**Рис. 9.7.** Схематичне зображення Оже-піка в енергетичному розподілі  $N(E)$  (а) та відповідного йому подвійного піку в диференційному енергетичному спектрі  $dN(E)/dE$  (б).  $(dN_B(E)/dE)$  – швидкість зміни фонового сигналу)

струму, що відповідає всім пікам, пов'язаним з одним і тим же Оже-переходом.

Кількісний аналіз складу полягає у визначенні відсоткового вмісту ідентифікованих елементів у взірці за інтенсивністю Оже-піку. Кількісний аналіз передбачає встановлення відповідності між струмом Оже-електронів, емітованих з поверхні, та вмістом цього елемента у взірці.

В кожному випадку сумарний струм  $I_i = (I_{ABC})_i$  Оже-електронів, який виникає внаслідок Оже-переходу  $A_x B_y C_z$  в  $i$ -тому елементі, описується як:

$$I_i = I_{\Pi} \cdot \sigma_i(E_{Ax}, E_{\Pi}) \cdot (w_{ABC})_i \cdot \int_0^{\infty} N_i(h) \cdot \exp(-\frac{h}{\lambda}) dh, \quad (9.8)$$

де  $I_{\Pi}$  – інтенсивність пучка первинних електронів,  $\sigma_i(E_{Ax}, E_{\Pi})$  – переріз іонізації підрівня  $A_x$ ,  $(w_{ABC})_i$  – імовірність Оже-переходу  $A_x B_y C_z$ ,  $N_i(h)$  – концентрація  $i$ -го елемента на глибині  $h$  від поверхні,  $\exp(-h/\lambda)$  – імовірність виходу Оже-електрона з глибини  $h$ ,  $\lambda$  – середня глибина виходу Оже-електрона.

Проведення кількісного аналізу згідно з (9.8) є достатньо складним завданням, тому на практиці використовують наближені, однак набагато простіші методи розрахунку.

В методі зовнішніх еталонів Оже-спектри, отримані від досліджуваного взірця, порівнюють зі спектрами еталонів, які містять аналізований елемент з відомою концентрацією. Тоді концентрація  $i$ -го елемента визначається як:

$$\frac{n_i^s}{n_i^e} = \frac{I_i^s \cdot \lambda^e \cdot (1 + R_b^e)}{I_i^e \cdot \lambda^s \cdot (1 + R_b^s)} \quad (9.9)$$

де  $n_i^s$ ,  $n_i^e$  – концентрації  $i$ -го елемента;  $I_i^s$ ,  $I_i^e$  – струми Оже-електронів;  $\lambda^s$ ,  $\lambda^e$  – глибини виходів Оже-електронів;  $R_b^s$ ,  $R_b^e$  – коефіцієнти зворотного розсіювання; індекси  $s$ ,  $e$  відносяться до досліджуваного взірця та еталона відповідно.

Менш точним, однак простішим є метод чинників елементної чутливості, який дозволяє визначати атомну (відносну) концентрацію  $i$ -го елемента в досліджуваному взірці за інтегральною чи диференційною інтенсивністю Оже-піків цього елемента порівняно з інтенсивністю Оже-піків усіх  $k$  елементів, що містяться у взірці:

$$(n_i)_a = I_i / (S_i \cdot \sum_{i=1}^k \frac{I_i}{S_i}), \quad (9.10)$$

де  $S_i$  – чинник відносної чутливості до  $i$ -го елемента.

Метод градууювальної характеристики дозволяє визначати концентрацію  $i$ -го елемента в досліджуваному взірці шляхом порівняння інтенсивності окремого Оже-піку з аналогічним сигналом, отриманим від серії еталонних взірців з різною відомою концентрацією цього елемента. Концентрацію досліджуваного елемента у взірці визначають за графіком залежності інтенсивності, зазвичай, найбільш потужної Оже-лінії від атомної концентрації елемента.

Такий метод має ряд недоліків, оскільки не для всіх елементів можна



виготовити серію еталонних взірців, крім того він залежить від умов зберігання еталонів та стабільності умов роботи всієї спектрометричної системи. Однак цей метод часто використовують для отримання профілів розподілу домішки у взірці шляхом іонного травлення та реєстрування інтенсивності вибраної Оже-лінії.

#### **9.4. Електронна Оже-спектроскопія силіцидів титану як матеріалу багаторівневого розведення ВІС**

Для підвищення надійності ВІС в якості контактних площадок і міжз'єднань використовують силіциди тугоплавких металів. Надзвичайно перспективними для нового покоління субмікронних структур ВІС з багаторівневим розведенням є, зокрема, силіциди титану, які мають високі адгезією та електропровідність, крім того, термостабільні, стійкі до електроміграції та сумісні з кремнієвою планарною технологією. Високі електрофізичні властивості, надійність та стабільність провідних і контактних ділянок субмікронних структур ВІС визначаються фазовим складом силіциду, його структурою та хімічним складом межі розділу метал-напівпровідник. У зв'язку з цим особливо актуальними є дослідження силіцидів металів з керованими властивостями та контроль силіцидних фаз як в об'ємі плівки, так і на межі розділу.

Більшість відомих методів дослідження межі розділу шаруватих структур мають низьку роздільну здатність за глибиною, а новітній метод резерфордівського оберненого розсіювання хоч і забезпечує високу роздільну здатність, однак не дає повної інформації щодо наявності домішок, їхнього вмісту та фазового складу. Таку інформацію дозволяє отримати тільки метод електронної Оже-спектроскопії, який є надійним інструментом у субмікронній технології ВІС.

Для прикладу розглянемо результати дослідження методом ЕОС кількісного складу плівок силіциду титану, сформованих шляхом твердофазної взаємодії з Si за різних технологічних умов, а також межі розділу плівка-підкладка з використанням стандартних взірців та мікрошліфів.

Тонкі плівки силіциду титану  $Ti_xSi_y$  формували термоіонним методом на підкладках монокремнію КДБ-10 (111) за допомогою послідовно нанесених у вакуумі шарів титану та полікремнію або плівок титану на монокремнії. Температура підкладок у процесі нанесення плівок змінювалась у межах  $250 \div 500$  °С. Відпал структур проводили в атмосфері азоту і аргону за температур  $600 \div 800$  °С упродовж  $15 \div 90$  хв. та швидким фотонним відпалом упродовж  $5 \div 10$  с. Товщина отриманих плівок силіциду титану становила  $50 \div 100$  нм.

Дослідження плівок силіцидів титану проводились на Оже-спектрометрі з аналізатором на кшталт циліндричне дзеркало (АЦД). Тиск залишкових газів в аналітичній камері не перевищував  $10^{-7}$  Па. Енергія первинних електронів становила 3 кеВ, величина струму –  $10^{-9} \div 10^{-6}$  А, діаметр електронного пучка –  $0,5 \div 10$  мкм. Оже-спектри реєструвались у вигляді похідної енергетичного розподілу вторинних електронів з використанням

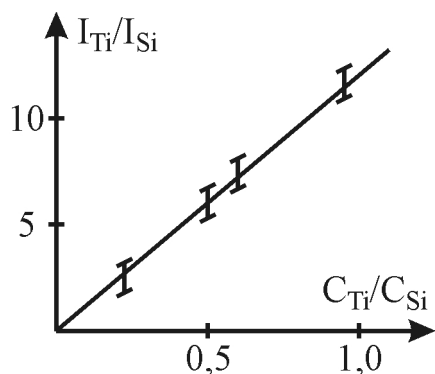
методу модуляційного диференціювання. Напруга модуляції змінювалась у межах  $1 \div 6$  В. Процес травлення поверхні структур для отримання концентраційних профілів за глибиною здійснювався за допомогою іонів  $\text{Ar}^+$  з енергією  $1 \div 3$  кеВ за умови тиску аргону в аналітичній камері  $2 \cdot 10^{-5}$  Па.

Атомну концентрацію титану і кремнію в плівках силіцидів титану визначали за градуовальною характеристикою, побудованою в координатах  $I_{\text{Ti}}/I_{\text{Si}}$  від  $C_{\text{Ti}}/C_{\text{Si}}$  з використанням стандартних взірців  $\text{Ti}_x\text{Si}_y$  (рис. 9.8). Тут  $I_{\text{Ti}}$ ,  $I_{\text{Si}}$  – інтенсивності Оже-сигналів Ti (LMM, 418 еВ) і Si (KLL, 1819 еВ),  $C_{\text{Ti}}$ ,  $C_{\text{Si}}$  – атомні концентрації титану і кремнію в стандартних взірцях відповідно.

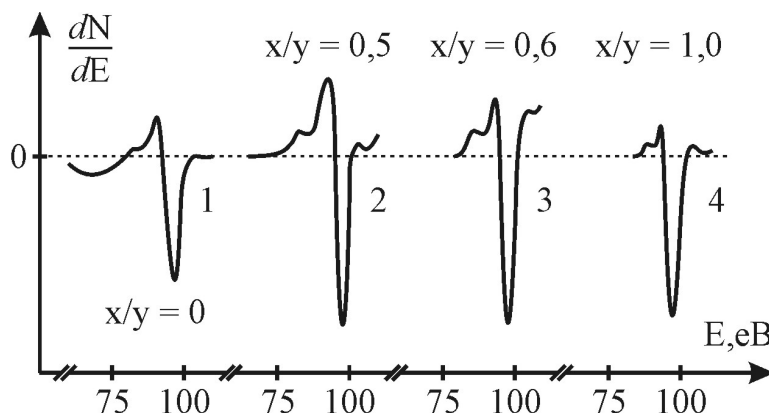
Стандартні взірці силіцидів титану  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{TiSi}_3$ ,  $\text{TiSi}$ ,  $\text{Ti}_5\text{Si}_4$  були отримані шляхом плавлення в інертному середовищі відповідних заданому складу сумішей титану і кремнію з використанням швидкого охолодження для зменшення ступеня кристалізації. Отримані в такий спосіб зливки були розрізані на пластини товщиною 1 мм та відполіровані. Косі шліфи структур  $\text{Ti}_x\text{Si}_y\text{-Si}$  з кутами  $4 \div 10^\circ$  для дослідження межі розділу виготовляли шляхом шліфування та полірування на спеціальному обладнанні з розміщенням пластин на оптичному контакті, що дозволяло дотримуватись заданих кутів скосу та забезпечувати поверхню високого класу чистоти.

Для побудови градуовальної характеристики використовували експериментальні результати, отримані після стравлювання приповерхневого адсорбованого шару іонами  $\text{Ar}^+$  з енергією 3 кеВ. Тривалість травлення визначалась за зникненням у спектрі Оже-сигналу піків, що відповідають вуглецю (KLL, 272 еВ) та кисню (KLL, 510 еВ) або за відсутністю зміни інтенсивності цих піків на кривих  $I_{\text{C,O}}(t)$ , що відповідало досягненню сталої концентрації вуглецю і кисню. (Тут  $I_{\text{C}}$ ,  $I_{\text{O}}$  – інтенсивності Оже-сигналів вуглецю і кисню,  $t$  – час травлення). При цьому похибка вимірювання не перевищувала 7%.

Аналіз Оже-спектрів стандартних взірців ( $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{TiSi}$ ) показав, що утворення силіцидів титану супроводжується як зміною співвідношення між інтенсивностями Оже-сигналів Ti (LMM, 387 і 418 еВ), Si (LMM, 92 еВ) та Si



**Рис. 9.8.** Градуовальна характеристика, побудована за стандартними взірцями силіцидів титану



**Рис. 9.9.** Форми лінії Оже-сигналу Si (LMM, 92 еВ): 1) в чистому Si; 2) в  $\text{TiSi}_2$ ; 3) в  $\text{Ti}_3\text{Si}_5$ ; 4) в  $\text{TiSi}$ . Збільшення: 1)  $10\times$ ; 2  $\div$  4)  $20\times$

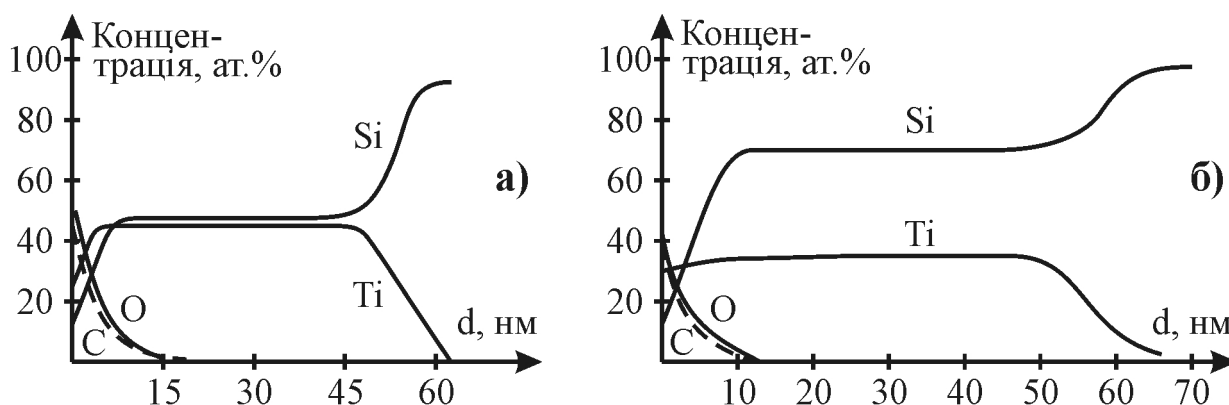
(KLL, 1619 eВ), так і зміною форми Оже-сигналу Si (LMM, 92 eВ) та Ti (LMM, 387 і 418 eВ). Зміна форми Оже-сигналу Si (LMM, 92 eВ) в  $Ti_xSi_y$  зі зміною співвідношення  $x/y$  від 0 до 1 показана на рис. 9.9. Зі збільшенням величини  $x/y$  одночасно з очікуваним зменшенням інтенсивності Оже-сигналу Si (LMM, 92 eВ) зростає величина відношення позитивної частини Оже-сигналу до від'ємної та появляється додатковий Оже-сигнал з енергією  $E = 82$  eВ.

Помітні зміни форми Оже-сигналу Si (LMM, 92 eВ) та відношення інтенсивностей Оже-сигналів Ti (LMM, 387 eВ) і Ti (LMM, 418 eВ) в  $Ti_xSi_y$  можуть виступати якісним критерієм силіцидоутворення. Ці явища викликані зміною густини імовірності переходу внаслідок гібридизації sp-орбіталей кремнію з d-орбіталами металу в силіциді.

Рис. 9.10 демонструє результати дослідження профілів атомного складу плівок силіциду титану, що містять фази  $TiSi$ ,  $TiSi_2$  та  $TiSi_2$  з надлишком Si, сформовані за різних умов відпалу структур Ti-Si та Ti-Si\* (полі-Si). Також було встановлено, що фазові склади плівок силіцидів титану, отриманих за однакових умов на Si та Si\*, практично не відрізняються один від одного.

Відпал плівки титану за температури 600 °С спочатку призводить до утворення силіциду титану, збагаченого металом, однак після відпалу впродовж 60 хв практично у всій товщині плівки утворюється фаза  $TiSi$  (рис. 9.10, а). Процес силіцидоутворення починається на межі метал-напівпровідник, поширюючись зі збільшенням часу відпалу до зовнішньої поверхні металевої плівки через шар інтерметалоїда, а також уздовж меж зерен металу. Очевидно, що час відпалу суттєво впливає на фазовий склад силіциду титану, оскільки після 10 хв відпалу ( $T = 600$  °С) в приповерхневій зоні все ще реєструється плівка непрореагованого з кремнієм титану.

Підвищення температури відпалу до 800 °С (рис. 9.10, б) або застосування швидкого фотонного відпалу призводить до утворення плівки  $TiSi_2$  з об'ємним електричним опором 10,5 мкОм·см. За ще вищих температур ( $\geq 900$  °С) спостерігалось утворення  $TiSi_2$ , збагаченого кремнієм. Двоступеневий відпал структури за температури 600 °С упродовж 60 хв., а потім за



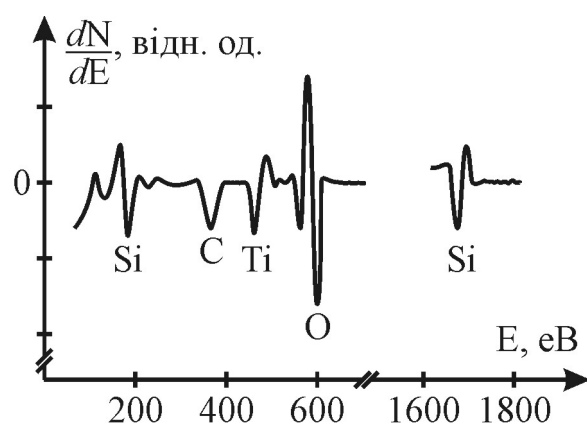
**Рис. 9.10.** Профілі атомного складу плівок силіциду титану, отриманих шляхом відпалу плівок титану: а)  $T = 600$  °С,  $t = 60$  хв; б)  $T = 800$  °С,  $t = 30$  хв.

температури 800 °С упродовж 30 хв. також призводив до утворення дисиліциду титану з надлишком кремнію.

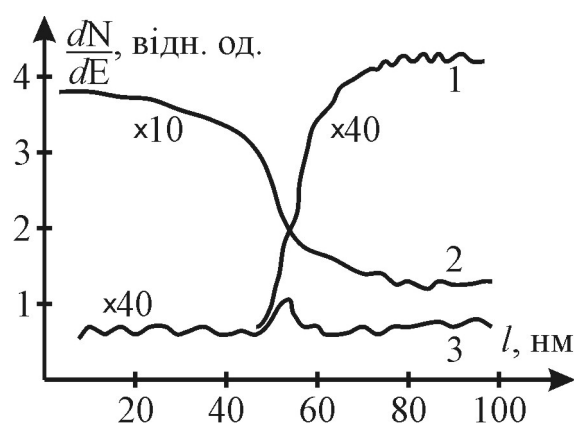
У процесі силіцидоутворення структур Ti-Si чи Ti-Si\* як за високих ( $T \geq 800$  °С), так і за низьких ( $T \leq 600$  °С) температур домінуючим дифузантом виступає кремній, на відміну від силіцидоутворення в системі інертний метал-кремній (Pt-Si, Pd-Si, Au-Si), де переважаючим дифузантом виступає метал. Аналіз показує, що за високих температур енергія фононів є достатньою для розірвання ковалентних зв'язків кремнію. Звільнені атоми Si дифундують у плівку металу та взаємодіють з ним, утворюючи силіцид. Така прискорена дифузія Si може відбуватися завдяки швидкому фотонному відпалу. Міжвузлова дифузія атомів металу призводить до послаблення зв'язків між атомами кремнію, а потім до відриву цих атомів, які в свою чергу займають вакансії атомів титану в металевій плівці.

Типовими домішками в плівках силіцидів  $Ti_xSi_y$  є кисень та вуглець, які суттєвим чином впливають на величину об'ємного питомого опору. Зокрема, атомарна концентрація кисню в плівках становить 1 ÷ 2%, а в тонкому приповерхневому шарі (< 5 нм) може сягати 35 ÷ 48% (рис. 9.10). Для зменшення концентрації кисню слід використовувати Si-підкладки, вирощені методом зонної плавки, а процес формування силіцидів проводити в реакторах пониженого тиску шляхом піролізу моносилану  $SiH_4$  чи дисилану  $Si_2H_6$ . В приповерхневому шарі атоми титану та кремнію перебувають у змінних фазах порівняно з об'ємом. При цьому Оже-сигнал Si (LMM, 92 eV) зміщується в низькоенергетичний діапазон спектра (рис. 9.11), приймаючи форму, характерну для Si (LMM, 76 eV) в  $SiO_2$ , а відношення інтенсивностей Оже-сигналів Ti (LMM, 387 та 418 eV) відповідає величині, характерній для окисненого Ti.

Концентрації домішок кисню та вуглецю в плівках  $Ti_xSi_y$  залежать від чистоти мішеней, Si-підкладок, реакторного устаткування, а також від способів та умов отримання шарів і режимів їхнього температурного відпалу.



**Рис. 9.11.** Оже-спектр поверхні  $TiSi_2$ , сформованого на моно-Si



**Рис. 9.12.** Інтенсивність Оже-ліній уздовж шліфу (4') структури  $Ti_5Si_4$ -Si: 1) Ti (LMM, 418 eV); 2) Si (LMM, 92 eV); 3) O (KLL, 510 eV)

В цьому напрямі є широке поле для подальших експериментальних досліджень з метою зниження питомого об'ємного опору силіцидів до величин  $3 \div 5$  мкОм·см.

Детальні дослідження межі розділу структур  $Ti_xSi_y$  методом скануючої Оже-мікроскопії (09-НОС-3) на косих шліфах з кутом  $4'$  показали, що ширина перехідної межі метал-напівпровідник змінюється від 10 до 20 нм залежно від технології формування (відпалу) силіциду і може бути зменшена до 5 нм за допомогою швидкого фотонного відпалу. На рис. 9.12 показано залежність інтенсивності Оже-ліній елементів Ti, Si та O від координати лінійного сканування вздовж шліфа структури  $Ti_5Si_4-Si$ . Перед дослідженням поверхню шліфа піддавали скануючому травленню іонами аргону з енергією 0,5 кеВ. Діаметр електронного пучка становив всього 0,5 мкм. Крива 3 демонструє особливості розподілу кисню поблизу межі розділу силіцид-напівпровідник, при цьому ширина перехідної зони на рівні фронту  $0,1 \div 0,9$  наростання кривої Ti становить  $10 \div 15$  нм.

Таким чином, ЕОС є надзвичайно інформативним методом для атестації та відпрацювання технологічних процесів формування силіцидів у субмікронній технології ВІС з високою роздільною здатністю за глибиною ( $1 \div 2$  нм) в перехідній межі силіцид-підкладка.

### **9.5. Оже-контроль якості поверхні GaAs-підкладок, очищених за допомогою ВУФ-випромінювання**

Для очищення поверхні неорганічних матеріалів від полімерів усе частіше застосовують процес фототравлення за допомогою вакуумного ультрафіолетового (ВУФ) випромінювання в кисневмісному середовищі. Таке фототравлення відбувається внаслідок взаємодії атомів полімерів з атомами кисню, що перебувають під дією ВУФ випромінювання у збудженому стані, а також з молекулярним киснем  $O_2$  та озоном  $O_3$ . Цей процес більш ефективний, ніж киснева плазма, оскільки він не вносить нові радіаційні дефекти. Слід однак відзначити, що ВУФ фототравлення ефективно тільки для тих полімерів, у яких під впливом ВУФ випромінювання відбувається, здебільшого, деструкція зв'язків між атомами (позитивні полімери). Для тих полімерів, у яких наслідком ВУФ оброблення є переважно "зшивання" зв'язків, процес фототравлення не відбувається, як це має місце, наприклад, для електронного негативного резисту ЕПН-200.

Після ВУФ фототравлення структур важливо визначити якість очищення поверхні підкладок Si чи GaAs від вуглецю, який є головною складовою полімерів. З цією метою часто використовують метод Оже-електронної спектроскопії, який володіє високою чутливістю до поверхневих домішок.

Процес ВУФ фототравлення полімерів здійснюється за допомогою випромінювання дейтерієвої ( $D_2$ ) розрядної лампи з вікном із фториду магнію  $MgF_2$ . Інтенсивність випромінювання ультрафіолетових хвиль у діапазоні  $115 \div 120$  нм на виході з вікна лампи становить  $20$  мВт/см<sup>2</sup>. Використання такої лампи передбачено конструкцією типового устаткування суміщення і експонування, де вона вставляється замість ламп ДРШ-250, що

забезпечує високу технологічність процесу оброблення поверхні напівпровідникових пластин.

Через значне поглинання випромінювання молекулами кисню повітря спектр випромінювання дещо змінюється, а його інтенсивність суттєво зменшується. В зв'язку зі значним поглинанням повітрям УФ випромінювання в діапазоні  $200 \div 10$  нм його можна вивчати тільки у вакуумі, власне тому таке УФ випромінювання називають вакуумним (ВУФ).

Було досліджено процес ВУФ травлення та очищення GaAs-підкладок від шарів полімерів, які використовують для формування субмікронних структур з топологічними розмірами менше 1 мкм (електричні резисти, фоторезисти, полііміди). Для порівняння одночасно проводили ВУФ очищення GaAs від шарів вуглецю, побічним результатом якого є окиснення поверхневого шару підкладки, що виражається в зменшенні вмісту арсену до галію та формуванні оксиду галію.

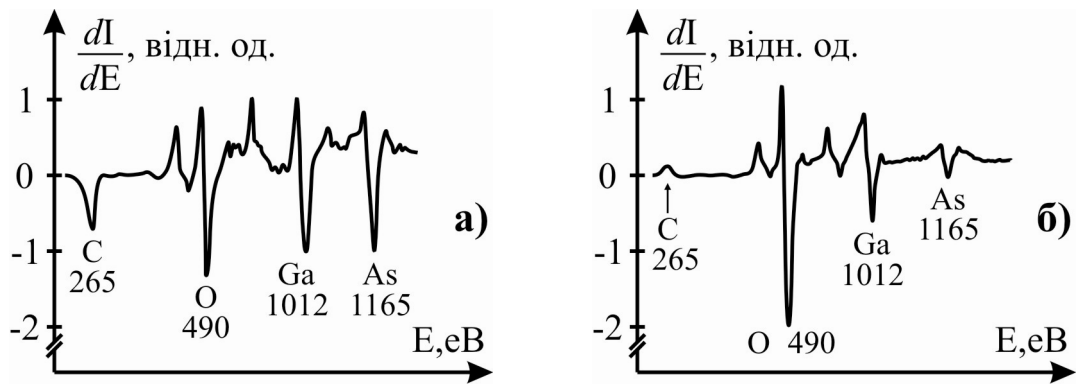
ВУФ очищення GaAs-підкладок після виконання фотолітографічних операцій здійснювали у природній атмосфері зі шпарою між вікном лампи та підкладкою приблизно 1 мм упродовж 10 хв. без попереднього нанесення полімерів. Температуру підкладки підтримували на рівні  $200^\circ\text{C}$ . Для порівняння, аналогічні підкладки піддавали хімічному очищенню, типовому після традиційного оптико-механічного оброблення в проекційній літографії. В цьому випадку в якості травника використовували розчин Каро складу  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1 : 1$ . Після травлення взірці промивали в деіонізованій воді та підсушували за допомогою центрифуги в атмосфері азоту.

Для вимірювання Оже-спектрів температуру підкладок також підтримували на рівні  $200^\circ\text{C}$  з метою вакуумного видалення (сублімації) декількох моносарів вуглеводневих сполук, які адсорбувались на очищеній поверхні GaAs-підкладок під час їх завантаження через шлюз у вакуумну камеру Оже-спектрометра.

Ефективність очищення поверхні від вуглецю визначали за Оже-спектрами електронів на устаткуванні 09 ИОС-3. Залишковий тиск у камері становив  $\leq 10^{-7}$  Па, напруга прискорення електронів – 3 кВ, струм – 0,5 мА, діаметр пучка електронів на поверхні взірця –  $\approx 5$  мкм; глибина контрольованого шару –  $\leq 5$  нм. З метою компактності запису спектра використовували нелінійну шкалу енергій  $E$ . Величина реєстрованого струму Оже-електронів з енергією, що відповідає конкретному атому, була пропорційна похідній інтенсивності відповідної лінії  $dI/dE$ . В якості кількісної міри залишкових атомів C, As, Ga і  $\text{O}_2$  на поверхні пластини взято відношення їхніх інтенсивностей  $dI/dE$ .

На рис. 9.13 показано Оже-спектри після хімічного очищення в розчині Каро (а) та після ВУФ очищення (б). Мінімальна величина відношення інтенсивностей ліній C до Ga (0,003) визначалась похибкою вимірювань, зумовленою рівнем шумів самого Оже-спектрометра. Кількісні величини відношень інтенсивностей ліній Оже-спектрів зведені в табл. 9.1.

Якщо тривалість ВУФ експозиції зменшується з 10 до 1 хв., то більш, ніж на порядок зменшується також відношення інтенсивностей C/Ga, що



**Рис. 9.13.** Електронні Оже-спектри поверхні GaAs після хімічного очищення в розчині Каро (а) та після ВУФ очищення (б)

свідчить про недостатнє очищення поверхні пластин від вуглецю. Якщо ж тривалість експозиції збільшити до 2 год, то відношення інтенсивностей As/Ga спадає до величини  $\approx 0,05$ , а відношення інтенсивностей O/Ga, навпаки, збільшується до 4,5, тобто тривале ВУФ оброблення пластини призводить до суттєвого окиснення поверхні. Визначена за допомогою еліпсометричних вимірювань товщина шару, в якому відбулось окиснення, становила  $12 \pm 3$  нм.

**Таблиця 9.1.** Результати хімічного та ВУФ очищення GaAs-підкладок

Вид очищення	Відношення інтенсивностей ліній		
	C/Ga	As/Ga	O/Ga
1. Хімічна в розчині Каро	0,3	0,65	1,6
2. Вакуумно-ультрафіолетова	0,003	0,15	2,7

Процес очищення GaAs-підкладок від полімерів (товщиною  $\approx 1,0$  мкм) полягає в їхньому фототравленні та експозиції підкладки після зняття полімерів упродовж 10 хв. Отримані Оже-спектри порівнювали з результатами ВУФ очищення без попереднього нанесення полімеру. В якості полімерів використовували електронні резисти на основі ПММА-МАК, фоторезисти проекційної літографії AZ-4110 і ФП-051, лак AD-9103 та поліїмід ПІК. Полімеризацію AD-9103 в поліїмід (імідизація) здійснювали за температури  $350$  °C упродовж 25 хв. Швидкості фототравлення та ступінь очищення для кожного з полімерів відрізнялись у межах  $17 \div 21\%$ . Швидкості фототравлення за температур  $170 \div 200$  °C становили: для ПММА –  $1$  мкм/хв, для AZ-4110 і поліїміда –  $0,05 \div 0,07$  мкм/с. Оже-спектри поверхні пластин після використання ПММА і поліїміда були ідентичними (рис. 9.13, б). У випадку використання фоторезистів AZ-4110 і ФП-051 поверхня підкладок була забруднена вуглецем.

В табл. 9.2 подані результати вимірювань Оже-спектрів після ВУФ травлення та очищення GaAs-підкладок від різних полімерів. Для порівняння було проведено очищення від комбінації полімерів, а також від шару

вуглецю товщиною 30 нм, спеціально напиленого на підкладку. Час фототравлення такого шару вуглецю становив  $\leq 2$  хв. Для фоторезисту AZ-4110 інтенсивність ліній спектра, що відповідають Ga і As, надзвичайно низька (на рівні шумів), тому неможливо визначити величину відношення As/Ga.

**Таблиця 9.2.** Результати ВУФ-очищення GaAs-підкладок від полімерів

Після ВУФ травлення і очищення	Відношення інтенсивностей ліній	
	C/O	As/Ga
1. ПММА	0,003	0,15
2. Полімід ПК	0,003	0,18
3. AZ-4110	3,25	-
4. AZ-4110 на ПММА	0,003	0,18
5. AZ-4110 на поліміді	0,003	0,14
6. Вуглець	0,003	0,19

Таким чином, ВУФ фототравлення й очищення вуглецевовмісних сполук ефективно здійснюється в природній атмосфері за допомогою випромінюванням дейтерієвої розрядної лампи з вікном із  $MgF_2$ , хоча для фоторезистивних шарів таке очищення малоефективне. Ця проблема може бути вирішена завдяки використанню двошарової плівки, де верхній шар із фоторезисту, а нижній – з іншого полімеру. Цей процес можна використовувати для очищення поверхні перед епітаксійним нарощуванням шаруватих структур надграток у субмікронній арсенідгалієвій технології.

### 9.6. Методологічні особливості аналізу діелектричних шарів ВІС методом електронної Оже-спектроскопії

Дослідження діелектричних шарів методом електронної Оже-спектроскопії призводить до накопичення заряду на поверхні діелектрика під час його опромінювання електронним пучком. В Оже-спектрах поверхневий заряд проявляється у вигляді енергетичного зсуву Оже-ліній уздовж шкали енергій, у спотворенні їхньої форми та інтенсивності. У випадку значного заряду реєстрування Оже-спектрів стає неможливим.

Реєстрування стабільного Оже-спектра діелектричних плівок значною мірою визначається знаком поверхневого заряду, який залежить від різниці потенціалів  $U$  між об'єктом і катодом, від енергії первинних електронів  $E_p$ , а також від коефіцієнта вторинної емісії об'єкта  $\sigma$ . Величина  $\sigma$  визначається як відношення вторинного струму  $I_v$  до первинного струму  $I_p$ . В загальному вигляді залежність  $\sigma = \sigma(E_p)$  являє собою криву з максимумом, на якій є дві точки  $E_1 = e \cdot U_1$  та  $E_2 = e \cdot U_2$ , в яких  $\sigma(E_1) = \sigma(E_2) = 1$ .

У початковий момент опромінювання поверхні миттєва величина  $\sigma$  визначається різницею потенціалів між катодом і провідним тримачем об'єкта. В міру опромінювання енергія первинних електронів змінюється залежно від знака заряду на поверхні плівки, тобто  $E_p = e \cdot (U_p \pm U_v)$ . Якщо енергія первинного пучка вибрана в межах  $0 < E_p < e \cdot U_1$ , то  $\sigma < 1$ . Це означає,



що за одиницю часу поверхня емітує менше вторинних електронів, ніж на неї падає первинних, що призводить до накопичення від'ємного заряду. При цьому різниця потенціалів між об'єктом і катодом зменшується до нуля, а первинні електрони вже не досягають поверхні.

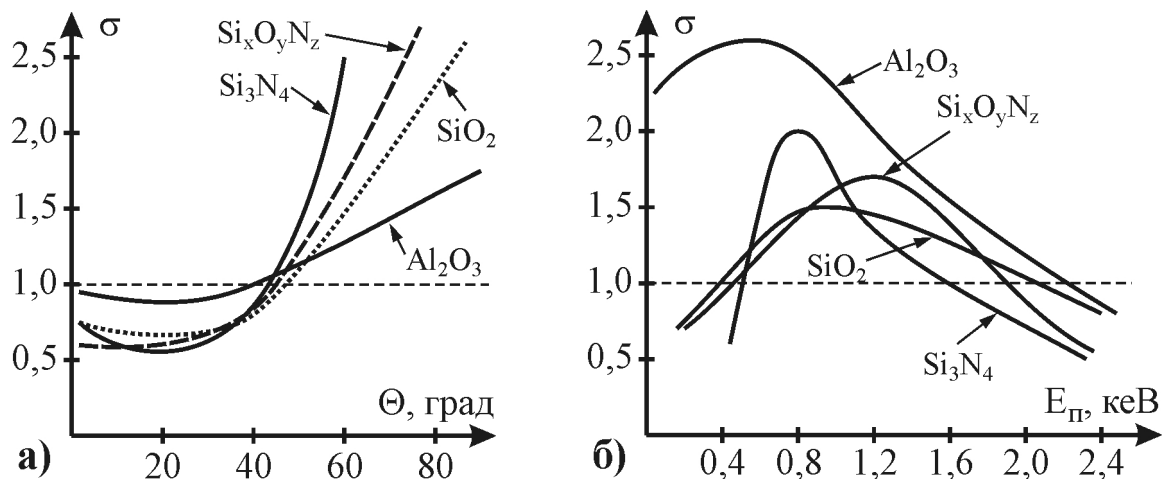
Якщо значення енергії первинного пучка вибране в межах  $e \cdot U_1 < E_{\text{п}} < e \cdot U_2$ , то величина  $\sigma > 1$ , тобто поверхню покидає більше електронів, ніж падає на неї первинних, що призводить до накопичення вже позитивного заряду. Різниця між катодом і об'єктом збільшуватиметься доти, поки  $\sigma$  не стане рівне 1. В цей час кількість вторинних електронів, які емітуються поверхнею, рівне числу первинних електронів, а зміна потенціалу поверхні припиняється, тобто настає динамічна рівновага.

Якщо енергія первинного пучка  $E_{\text{п}} > e \cdot U_2$ , то величина коефіцієнта вторинної емісії  $\sigma < 1$ , і знову відбувається накопичення від'ємного заряду, що буде зменшувати різницю потенціалів між катодом і поверхнею об'єкта до досягнення  $E_{\text{п}} = e \cdot U_2$ , тобто стійкої рівноваги. Для значних початкових  $E_{\text{п}}$ , яким відповідає  $\sigma > 1$ , позитивний потенціал поверхні стає гальмівним для Оже-електронів. У цьому випадку можливе реєстрування стабільних спектрів, однак Оже-лінії зсуваються в напрямі до нижчих енергій. У випадку початкових  $E_{\text{п}}$ , для яких  $\sigma < 1$ , від'ємний заряд поверхні об'єкта зсуває Оже-лінії в спектрі в напрямі до вищих енергій, а можливість реєстрування Оже-спектрів визначається величиною цього від'ємного заряду.

Методичні прийоми, що дозволяють отримати відтворювані Оже-спектри поверхні діелектричних об'єктів, допускають зміну умов стікання накопиченого заряду, вибір оптимального режиму реєстрування Оже-спектрів, якщо відомі залежності  $\sigma(U_{\text{п}}, \Theta)$ , де  $\Theta$  – кут падіння первинних електронів, а також застосування додаткового пучка повільних електронів для нейтралізації поверхневого заряду.

Розглянемо результати дослідження емісії вторинних електронів та Оже-спектрів оксиду  $\text{SiO}_2$ , нітриду  $\text{Si}_3\text{N}_4$  та оксинітриду кремнію  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ , а також оксиду алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , які широко використовують у кремнієвій субмікронній технології ВІС. Вимірювання залежності коефіцієнта вторинної емісії від енергії та кута падіння первинного пучка проводилось на тонких (25 ÷ 35 нм) плівках, а реєстрування Оже-спектрів з гарматою нейтралізації – на плівках  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  товщиною  $0,35 \pm 0,05$  нм. В якості взірців оксиду алюмінію досліджувались пластини полікристалічного корунду "Полікор" товщиною 1 мкм та плівки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , які використовувались у технології формування ємнісних структур активних РС-фільтрів серії К298, нанесені шляхом розпилення електронним променем корундового стержня товщиною 0,5 мкм. Всі дослідження проводились за допомогою Оже-спектрометра ВАТ "Родон" 09НОС-10-005 з модернізованим провідним тримачем взірців, який також забезпечував поворот об'єктива відносно пучка в межах  $\Theta = 0 \div 90^\circ$ .

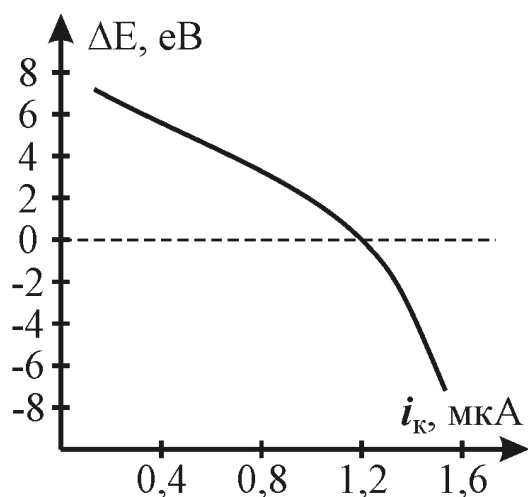
Коефіцієнт вторинної емісії вимірювався за умови подання на взірець позитивного зміщення +100 В. При цьому затримується значна доля істинно вторинних електронів. Втрати високоенергетичних вторинних електронів становлять всього декілька відсотків, тому можна вважати, що  $I_{\text{п}} = I^+$ , де



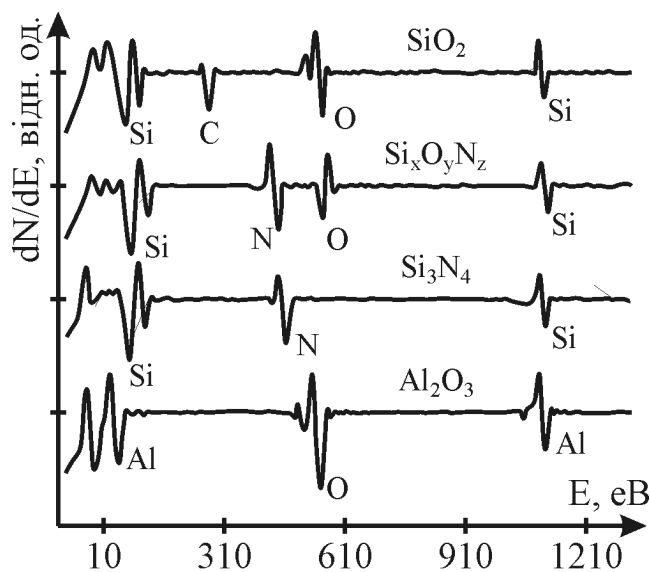
**Рис. 9.14.** Залежність коефіцієнта вторинної емісії від кута падіння первинного пучка (а) та від енергії первинного пучка  $E_{\text{п}}$  (б) для діелектричних шарів  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$

$\Gamma^+$  – струм взірця, виміряний з поданням позитивного зміщення, і який являє собою різницю  $I_0 = I_{\text{п}} - I_{\text{в}}$ , звідки  $\sigma = 1 - I_0 / \Gamma^+$ . Вплив кута падіння первинного пучка  $\Theta$  на коефіцієнт вторинної емісії вивчався для енергій первинних електронів  $E_{\text{п}} = 3000$  еВ, а відлік кута здійснювався від нормалі до поверхні.

Кут  $\Theta$ , за якого крива залежності  $\sigma = \sigma(\Theta)$  проходить через точку  $\sigma = 1$ , для  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  становить 50, 48, 45 та 40° відповідно (рис. 9.14, а). Якщо кут падіння  $\Theta$  первинного пучка перевищує 50°, то спостерігається позитивний заряд поверхні діелектрика, при цьому реєструються стабільні Оже-спектри, однак порушені співвідношення між інтенсивностями Оже-ліній (стехіометричні співвідношення).



**Рис. 9.15.** Залежність зсуву енергії Оже-лінії від струму пучка компенсуючої електронної гармати при  $\Theta = 80^\circ$ ,  $E_{\text{п}} = 3050$  еВ



**Рис. 9.16.** Оже-спектри діелектричних плівок, отриманих із використанням гармати нейтралізації

Залежність коефіцієнта вторинної емісії від енергії первинного пучка дала змогу визначити точки стійкої рівноваги на кривих  $\sigma = \sigma(E_p)$  (рис. 9.14, б), які відповідають:  $E_p = 2100$  еВ для  $\text{SiO}_2$ ,  $E_p = 1800$  еВ для  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ ;  $E_p = 1600$  еВ для  $\text{Si}_3\text{N}_4$  та  $E_p = 2250$  еВ для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Робота з гарматою нейтралізації проводилась у випадку падіння первинного пучка в інтервалі кутів  $50 \div 85^\circ$ , за яких забезпечувалось позитивне зарядження поверхні діелектрика, що далі компенсувалось низьковольтним електронним пучком. Діаметр електронного пучка становив 1,5 мм для прискорюючої напруги 20 В (рис. 9.15). Таким чином, власне нейтралізація гальмівного позитивного потенціалу дає можливість визначити фактичну енергію Оже-ліній діелектричних плівок (рис. 9.16).

### 9.7. Дослідження іонно-плазмового травлення Si-структур методом Оже-спектроскопії

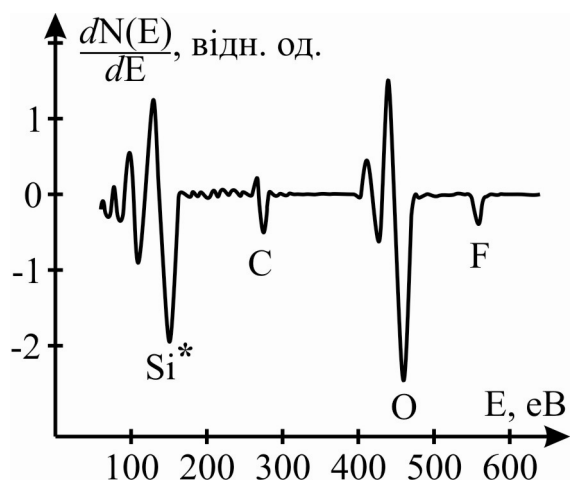
В технологічних операціях іонно-плазмового травлення (ІПТ), які використовують для формування топологій функційних шарів структур ВІС, широко застосовується фторвуглецева плазма. Внаслідок дисоціації молекул робочого газу в плазмі утворюються активні радикали, здатні вступати в хімічні реакції з матеріалом функціонального шару. В зв'язку з цим виникає потреба у визначенні ступеня чистоти обробленої поверхні та дослідженні механізмів взаємодії хімічно активної плазми з матеріалами структури ВІС. Для вирішення цих завдань необхідно знати елементний склад приповерхневих шарів, який можна визначити за допомогою одного з найбільш технологічних методів – ЕОС. Сучасні методи реєстрування та опрацювання Оже-спектрів дозволяють проводити аналіз із високою чутливістю й просторовим розділенням, а також визначати відносні концентрації елементів, наявних на поверхні функційних шарів структур ВІС, з точністю порядку  $2 \div 5\%$ .

Розглянемо приклад застосування методу ЕОС для дослідження процесів взаємодії основних конструкційних матеріалів ВІС (магнію, полікремнію, діоксиду, нітриду та оксинітриду кремнію, алюмінію і його сплавів, силіцидів тощо) з плазмою найчастіше використовуваних технологічних середовищ: фреону-14 ( $\text{CF}_4$ ), фреону-218 ( $\text{C}_3\text{F}_8$ ) та фреону-23 ( $\text{CHF}_3$ ).

Експериментальні дослідження травлення проводились на серійних технологічних устаткуваннях 08 ПХО-100Т-004, -005, -006, -007, -008. В якості досліджуваних взірців використовували пластини монокремнію марки КДБ-10(111), які пройшли хімічне оброблення в перекисно-аміачній суміші, та ці ж пластини з вирощеними на них плівками термічного  $\text{SiO}_2$ , піролітичного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  і полікристалічного  $\text{Si}$  товщиною  $0,12 \div 0,2$  мкм. Аналіз елементного складу поверхні пластин після їхнього оброблення за різних умов здійснювали електронним Оже-спектроскопом 09 ИОС-10-005 з аналізатором на кшталт циліндричне дзеркало та системою автоматизації обчислень і візуалізації УВВП4-100-001. Діапазон залишкових газів у вакуумній камері становив  $10^{-7} \div 10^{-8}$  Па. Вмонтована в аналізатор електронна гармата забезпечувала енергію первинних електронів  $E_p = 3$  кеВ,

струм до 30 мА та діаметр первинного пучка  $5 \div 10$  мкм.

Отримані експериментальні дані були опрацьовані за допомогою комплексу програм оперативного кількісного Оже-аналізу, який дозволяє проводити розрахунок відносних атомних концентрацій компонентів. У процесі аналізу оцінювали також відношення інтенсивностей Оже-піків вуглецевих забруднень і основного матеріалу (кремнію). В процесі розрахунку програмне забезпечення використовує інформацію щодо відносних інтенсивностей Оже-ліній чистих елементів (чинник елементної чутливості  $S_i$ ), які суттєво залежать від типу спектрометра.



**Рис. 9.17.** Оже-спектр поверхні  $\text{SiO}_2$  після травлення у фреоні-218 ( $\text{C}_3\text{F}_8$ )

Оже-аналіз  $\text{SiO}_2$ , проведений до і після ІПТ, показав, що незалежно від типу реактора та технологічного середовища на поверхні двооксиду кремнію практично не відбувається накопичення вуглецю. Якщо витрати технологічних газів ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_3\text{F}_8$ ,  $\text{CHF}_3$ ) становлять  $3,2 \div 9,1$  м/год, а значення ВЧ-потужності –  $0,1 \div 0,3$  Вт/см<sup>2</sup>, то вміст вуглецю спостерігається на рівні контрольних взірців, що зумовлено його адсорбцією з повітря (рис. 9.17). Вміст фтору на поверхні протравленого  $\text{SiO}_2$  зафіксовано на рівні 1%. Отримані експериментальні результати підтверджують механізм взаємодії  $\text{SiO}_2$  з плазмою фреонів, у якому

основну роль у процесі травлення відіграють радикали, що генеруються в плазмі  $\text{CF}_x$  ( $x < 3$ ). Утворений з радикалів вуглець видаляється з поверхні завдяки його активній участі в гетерогенній реакції з утворенням легких продуктів ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COF}_2$ ).

Якщо процес стравлювання шару  $\text{SiO}_2$  наближається до завершення, то спостерігається різке (в  $4 \div 6$  разів) збільшення вмісту вуглецю на межі  $\text{SiO}_2$ - $\text{Si}$ . Оже-аналіз поверхні  $\text{Si}$  після стравлювання  $\text{SiO}_2$  в процесі реактивно іонного травлення показав достовірно фіксовані зміни вмісту вуглецю, які корелюють з відношенням швидкостей травлення  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (табл. 9.3). Особливо значне осадження вуглецю на поверхні як моно-, так і

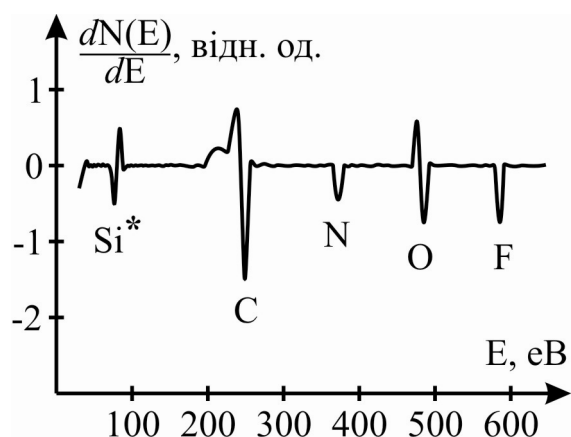
**Таблиця 9.3.** Результати ІПТ термічного  $\text{SiO}_2$  у фреонових плазмах

Плазмоутворюючий газ (склад)	Відношення інтенсивності Оже-ліній Si/C	Відношення швидкостей травлення $\text{SiO}_2/\text{Si}$
фреон-14 ( $\text{CF}_4$ )	$0,7 \div 0,8$	$1,2 \div 1,5$
фреон-218 ( $\text{C}_3\text{F}_8$ )	$0,12 \div 0,15$	$6,8 \div 7,1$
фреон-23 ( $\text{CHF}_3$ )	$0,03 \div 0,05$	$> 32$

полікристалічного кремнію мало місце під час високоселективного травлення  $\text{SiO}_2$  в плазмі фреона-23 ( $\text{CHF}_3$ ), яке здійснювалось на устаткуванні 08ПХО-100Т-005. В цьому випадку практично відсутній Оже-сигнал Si, а вміст фтору зростає до  $5 \div 6\%$ .

Для того, щоби відбулася взаємодія фтору з кремнієм, фтор повинен бути звільнений із фторвуглецевого радикала ( $\text{CF}_x$ ). В результаті реакції розкладу радикала на поверхні Si утворюється вуглецеве покриття, яке блокує доступ до фтору. Фтор, який поступає до поверхні Si, починає взаємодіяти з вуглецем, утворюючи зв'язки C-F, що призводить до формування на поверхні Si шару фторвуглецю полімерного типу. В процесі травлення в плазмі  $\text{CHF}_3$  водень зв'язує фтор у сполуку HF, зменшуючи концентрацію потенційного травника кремнію. Дефіцит фтору, який насичує валентні зв'язки вуглецевих атомів, прискорює процес полімеризації на поверхні кремнію внаслідок збільшення ймовірності утворення просторових зв'язків між атомами вуглецю. Очевидно, що селективність ПТ  $\text{SiO}_2$  на межі Si пов'язана з пасивуючою фтор плівкою вуглецю, інтенсивність осадження і стехіометричний склад якої суттєво залежить від початкового складу фреону.

У процесі стравлювання двошарового діелектрика  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$  з кремнієвої підкладки за допомогою плазми фреону-218 ( $\text{C}_3\text{F}_8$ ) в локалізованому ВЧ-розряді реактора плазмохімічного травлення 08 ПХО-100Т-004 кількість вуглецю на поверхні кремнію відповідає рівню контрольних взірців, а кількість фтору –  $1 \div 1,5\%$ . У той же час зміщення взірців із зони локалізованої плазми призводить до значного збільшення кількості вуглецю (більш, ніж в 2 рази) і фтору до 7% (рис. 9.18). В цьому разі визначальний вплив на інтенсивність осадження фторвуглецевої плазми визначає вже не відношення кількості фтору та вуглецю, а електрофізичні умови ВЧ-розряду: потужність, напруженість поля, тиск газу, концентрація і температура іонів та електронів.



**Рис. 9.18.** Оже-спектр поверхні моно-Si після стравлювання діелектрика  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2$  в плазмі  $\text{C}_3\text{F}_8$  (фреон-218) поза зоною локалізації ВЧ-розряду

### 9.8. Капсулюючі покриття на арсеніді галію, вирощені іонно-плазмовим розпиленням мішеней Si та Al

В суб- та наномікронній технології формування структур ВІС надзвичайно широко застосовують різноманітні діелектричних матеріали у вигляді плівок. Для кремнієвих приладів технологія отримання таких плівкових матеріалів, як  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на сьогодні є добре відпрацьованою. Для приладів на основі напівпровідників  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  ( $\text{GaAs}$ ) низь-

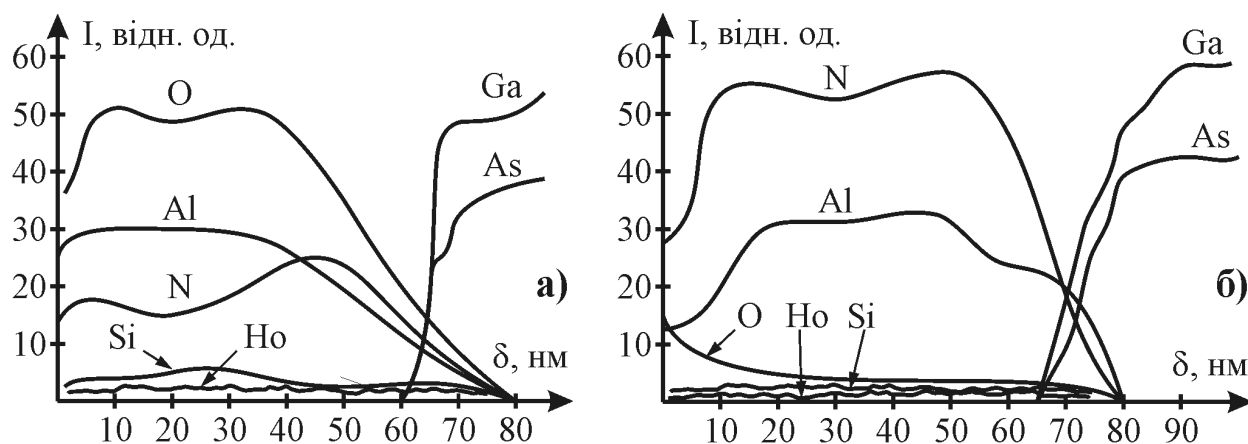
котемпературні методи формування діелектричних плівок все ще вимагають ретельних досліджень.

Однією з головних характеристик матеріалу діелектричного покриття до GaAs є його капсулююча здатність. Діелектрична плівка за температур, які використовують у технології формування структур ВІС на основі арсеніду галію ( $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), повинна бути надійним дифузійним бар'єром для атомів Ga та As для збереження стехіометрії приповерхневого шару GaAs.

Діоксид кремнію ( $\text{SiO}_2$ ) не може бути надійним герметизуючим покриттям, оскільки з підвищенням температури спостерігається значна дифузія атомів галію та арсену через шар діелектрика.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Si}_3\text{N}_4$  – термостійкі дифузійні бар'єри для Ga і As, однак можливість їх використання в якості капсулюючих покриттів для GaAs обмежена через велику різницю коефіцієнтів термічного розширення плівок та підкладки.

Останнім часом з цією метою широко використовують плівки нітридів алюмінію та кремнію, які мають найближчий до GaAs коефіцієнт термічного розширення. Такі плівки формуються магнетронним ВЧ-розпиленням алюмінієвої або кремнієвої мішені в плазмі азоту чи аргону. В процесі розпилення алюмінієвої (кремнієвої) мішені іони азоту нейтралізуються і попадають на підкладку, формуючи нітридну плівку. Додаючи до азотної плазми важчі іони аргону, можна збільшувати швидкість розпилення матеріалу мішені і в такий спосіб змінювати співвідношення між металом і азотом у плівці з метою забезпечення її стехіометричного складу та наближення коефіцієнта термічного розширення плівки до GaAs.

Використання методу ВЧ-магнетронного розпилення мішеней з алюмінієвого сплаву алюміній-кремній-гольмій (1:1) та з монокремнію КДБ-80 дозволяє знижувати температуру осадження до значень  $< 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , що допомагає запобігти деструкції поверхні арсеніду галію. В магнетронному методі розпилення мішеней використовується підвищена енергія осаджуваних частинок до величин  $1 \div 10\text{ eV}$ , що в кінцевому рахунку компенсує зниження температури підкладки до  $473\text{ K}$  шляхом стимуляції хімічних зв'язків та поверхневої дифузії. Не зважаючи на це, енергії частинок ще



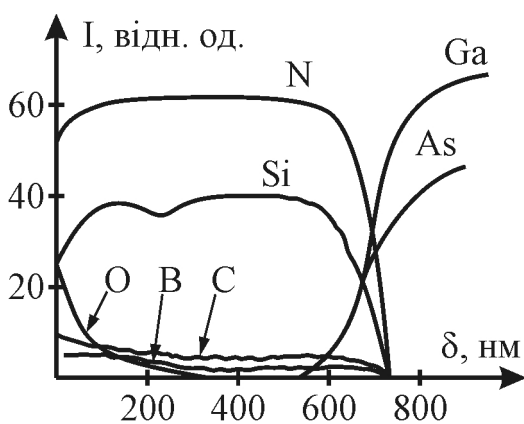
**Рис. 9.19.** Результати пошарового Оже-аналізу плівки AlN, напленої під тиском залишкових газів  $P = 10^{-4}$  Па (а) і  $P = 10^{-6}$  Па (б)

недостатньо для внесення радіаційних дефектів в GaAs. Осаджувані частинки мають не тільки підвищену енергію, але й перебувають у збудженому стані, що також позитивно впливає на перебіг хімічних реакцій між ними.

Для прикладу розглянемо результати дослідження плівок нітридів AlN та Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, сформованих на GaAs ВЧ-магнетронним розпиленням мішеней. Хімічний склад і стехіометрія отриманих плівок досліджувались за допомогою Оже-спектрометрії з іонним травленням та еліпсометричним контролем товщини.

Процес утворення плівок нітриду алюмінію та кремнію надзвичайно чутливий до наявності в робочій камері кисню, який як більш активний газ першим вступає в реакцію з Al чи Si, блокуючи реакцію з азотом. Джерелом кисню є його домішки в робочому газі плазми та в залишковій атмосфері, а також аналогічні домішки водяної пари. Тому в цьому процесі надто необхідно здійснювати попередній температурний відпал робочого об'єму камери та використовувати високочастотну плазму на основі азоту й аргону з точкою роси не нижче 72 °С. Дослідження показали, що 1 ÷ 3% вмісту кисню уже достатньо для повного витіснення азоту з вирощуваної плівки. На рис. 9.19 показано Оже-спектри плівки нітриду алюмінію на GaAs, отримані за умови різних залишкових тисків у камері.

За умови тиску  $P = 10^{-4}$  Па (рис. 9.19, а) утворюється оксинітридна плівка з великим вмістом кисню, що відповідає за коефіцієнтом заломлення ( $n = 1,5 \div 1,6$ ) фазі корунду Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Поліпшення вакууму до  $P = 10^{-6}$  Па та використання газів N<sub>2</sub> і Ar високої чистоти дозволяє отримувати вже чисті нітридні плівки (рис. 9.19, б). Коефіцієнт заломлення цих плівок наближається до величин  $n = 2 \div 2,07$ , що повністю відповідає фазі AlN із вмістом фази Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Вплив кисню на формування плівки нітриду кремнію (оксинітриду кремнію) є набагато слабший. Це пов'язано з тим, що в якості мішені використовують пластини моно-Si, леговані бором (КДБ-2), тобто додатково у фазі нітриду кремнію формується ще й фаза нітриду бору, що приводить до збільшення коефіцієнта заломлення плівки до величин  $2,12 \div 2,2$  (рис. 9.20). Отримані в такий спосіб плівки мають високу адгезію, низьку дефектність ( $< 0,05 \text{ см}^{-2}$ ) та високу конформність покриття сходнок. Низька пористість пояснюється значною поверхневою дифузією, стимульованою підвищеною енергією осаджуваних частинок. Питома напруга пробою таких плівок становила  $(7 \div 8) \cdot 10^6 \text{ В/см}$  та  $1 \cdot 10^7 \text{ В/см}$  для товщин  $50 \div 100 \text{ нм}$  і  $10 \div 20 \text{ нм}$  відповідно.

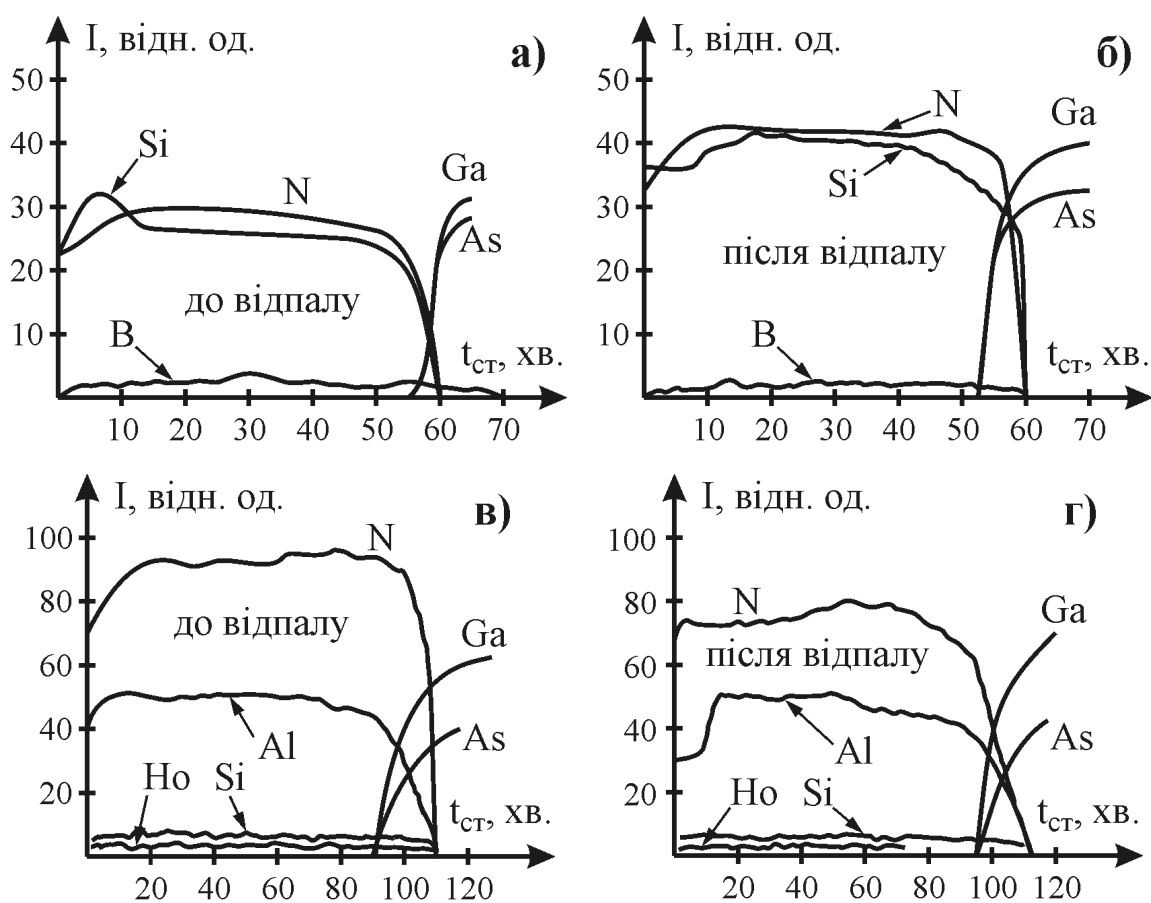


**Рис. 9.20.** Результати пошарового Оже-аналізу плівок Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, сформованих під тиском залишкових газів  $P = 10^{-4}$  Па

У діапазоні низьких температур ( $0 \div 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) властивості плівок слабо залежать від температури формування, що дозволяє отримувати високоякісні діелек-

тричні шари навіть за температур  $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В цьому діапазоні температур формуються нітридні плівки аморфної фази. Зі збільшенням температури до  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  відбувається перехід від аморфної фази до полікристалічної, що негативно впливає на величину питомої напруги пробою (електричну міцність). Швидкість осадження регулюється за допомогою додаткового введення в плазму важких іонів аргону і становить  $0,5 \div 0,6\text{ нм/с}$ .

Дослідження термостабільності нітридних плівок на GaAs проводили на плівках нітриду алюмінію і кремнію товщиною  $500\text{ мкм}$ , осаджених з двох боків пластини GaAs. Оже-спектри, отримані до і після відпалу ( $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 15\text{ хв.}$ ), показали (рис. 9.21), що стехіометрія GaAs поблизу межі розділу не порушується, хоча сама межа дещо розмивається.



**Рис. 9.21.** Вплив відпалу у вакуумі ( $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 15\text{ хв.}$ ) на межі розділу  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GaAs}$  (а) і  $\text{AlN}/\text{GaN}$  (б)

Отримані в процесі ВЧ-магнетронного розпилення мішеней із кремнію (КДБ-80) та алюмінієвого сплаву АКГо-1-1 за температур  $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  плівки мають стехіометричний склад, низьку дефектність  $< 0,05\text{ см}^{-2}$  та високу електричну міцність  $> 1 \cdot 10^7\text{ В/см}$ . Збіг коефіцієнтів термічного розширення таких нітридних плівок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  та  $\text{AlN}$  та підкладки, висока термостійкість та достатня адгезія дозволяє використовувати їх в якості масок для багатозарядної іонної імплантації, дифузійних та епітаксійних процесів. Такі плівки можна з успіхом використовувати як для міжшарової ізоляції



багаторівневої комутації, так і в якості підзатворного діелектрика для шаруватих структур резонансно-тунельних транзисторів.

Таким чином, метод Оже-спектроскопії дає можливість ефективно досліджувати поверхні плівок силіциду (дисиліциду) танталу та меж розділу Si-TaSi<sub>2</sub>, забезпечує якісний аналіз поверхні арсенід-галієвих підкладок, очищених за допомогою вакуумного ультрафіолетового випромінювання в кисневмісному середовищі, а шляхом пошарового Оже-аналізу можна прецизійно досліджувати капсулюючі покриття на поверхні Si чи GaAs, сформовані ВЧ-магнетронним розпиленням кремнієвих або алюмінієвих мішеней.

Отже, узагальнюючи сказане, можемо зробити висновки, що традиційними напрямками застосування Оже-спектроскопії є вивчення процесів адсорбції та десорбції на поверхнях твердих тіл, корозії, явищ, які відбуваються під час поверхневого гетероіонного каталізу, контроль за чистотою поверхні в різноманітних технологічних процесах. Саме тому метод Оже-спектроскопії надзвичайно інформативний для досліджень фізико-хімічних плазмових процесів формування функціональних шарів субмікронних структур ВІС, в тому числі для виявлення причин відмов різноманітних елементів мікросхем. Список застосувань Оже-спектроскопії поповнюється практично щоденно, оскільки для цього унікального методу відкривають щоразу все нові можливості.

Звісно, порівняно з методами РФЕС та УФЕС, метод Оже-спектроскопії дещо програє в спектральній роздільній здатності, однак має перевагу перед ними в локальності проведення досліджень. Завдяки тому, що діаметр електронного пучка може бути зменшений до 10 ÷ 15 нм, а глибина виходу Оже-електронів становить усього 2 ÷ 5 нм, стає можливим локальний елементний аналіз ділянок структур ВІС/НВІС мікро- та нанометрових розмірів, так званий Оже-мікроаналіз.

## Розділ 10. МЕССБАУЕРІВСЬКА СПЕКТРОСКОПІЯ В ТЕХНОЛОГІЇ ВІС

Мессбауерівська спектроскопія належить до методів ядерної фізики, який використовується не тільки для фундаментальних досліджень електронно-ядерної взаємодії в атомах твердих тіл, але й для вирішення широкого кола практичних завдань метало- та матеріалознавства в тому числі для дослідження атомних та магнітних структур (явища впорядкування, фазові переходи в феро-, фери- або антиферомагнетиках), вивчення динамічних властивостей кристалічної ґратки (фононний спектр), поведінки домішкових атомів у різноманітних матрицях чи в приповерхневих шарах та ряду аналітичних завдань кількісного аналізу. Слід однак враховувати, що мессбауерівська спектроскопія селективно реагує тільки на один тип атомів, які визначаються використанням джерелом. Оскільки серед легких металів немає таких, які би мали мессбауерівські ізотопи, а з ізотопів металів перехідної групи тільки  $^{57}\text{Fe}$  повністю задовольняє всі вимоги спостереження ефекту Мессбауера, то застосування цього методу зосереджено здебільшого на залізовмісних сплавах. Значну зацікавленість являють собою мессбауерівські дослідження спеціальних магнітних сплавів рідкісноземельних металів, однак методики проведення таких досліджень ще недостатньо напрацьовані.

Основний напрям застосування мессбауерівської спектроскопії в технології ВІС – дослідження нових матеріалів і контроль топології схем мікро- та наноелектроніки. Крім того, мессбауерівська спектроскопія ефективна для вивчення процесів поверхневої адсорбції, радіаційних ефектів у твердих тілах, дослідження аморфних середовищ тощо.

### 10.1. Фізичні основи ефекту Мессбауера

Як відомо, для настання резонансу необхідно, щоби частота вільних коливань системи збігалася з частотою зовнішнього впливу. На початку 20-го сторіччя (1902 р.) Р. Вуд відкрив явище оптичного резонансу в атомних системах. Для цього він сфокусував інтенсивну жовту D-лінію випромінювання атомів натрію звичайної кухонної солі, поміщеної в полум'я пальника, на скляну колбу з парою натрію. В результаті було зареєстровано слабе випромінювання пари натрію з тією ж довжиною хвилі, що й падаюче світло.

Порівнюючи інтенсивність світла джерела зі світлом, що пройшло через колбу, можна помітити, що результатом проходження випромінювання через пару натрію не є просте ослаблення інтенсивності D-лінії. Відбувається зменшення тільки пікової інтенсивності лінії тоді, як боки лінії залишаються незмінними. Таке явище зумовлено різницею температур атомів натрію в полум'ї джерела та в колбі. Оскільки атоми в полум'ї джерела мають вищу швидкість, то внаслідок ефекту Доплера відбувається збільшення ширини лінії випромінюваного ними світла. Атоми пари натрію мають нижчу швидкість, тому поглинають та перевипромінюють кванти світла у вужчому діапазоні, що демонструє високу вибірковість атомного резонансного процесу.

Випромінювати може не тільки електронна оболонка атома, але і його

ядро. В цьому випадку випромінювання відбувається у вигляді  $\gamma$ -квантів. Незважаючи на їхню спільну з квантами світла електромагнітну природу, для спостереження резонансного поглинання  $\gamma$ -квантів атомним ядром (за аналогією з оптичним резонансом) довелося застосовувати надзвичайно складне обладнання, що унеможливило практичне використання цього явища. Тільки 1957 року німецький учений Р.Л. Мессбауер (Mössbauer) запропонував простий та надзвичайно ефективний метод спостереження ядерного  $\gamma$ -резонансу без віддачі, який також називається ефектом Мессбауера.

Для того, щоби зрозуміти фізичну сутність ефекту Мессбауера, розглянемо насамперед процес випромінювання та поглинання  $\gamma$ -квантів вільним (невмонтованим в атомну ґратку) ядром масою  $m$ , що рівномірно переміщується внаслідок теплового руху зі швидкістю  $\mathbf{v}_j$ . Оскільки  $\gamma$ -квант має імпульс  $p = E_\gamma / c$  ( $c$  – швидкість світла), то відповідно до закону збереження імпульсу одночасно з випромінюванням  $\gamma$ -кванта атомному ядру передається рівний за величиною, але протилежний за напрямом імпульс, що призводить до зміни швидкості ядра на величину  $\Delta \mathbf{v}_j$ . Вважатимемо, що ядро випромінює  $\gamma$ -квант у напрямі свого руху, тоді його імпульс до та після випромінювання можна записати як

$$m\mathbf{v}_j = E_\gamma/c + m(\mathbf{v}_j - \Delta \mathbf{v}_j). \quad (10.1)$$

Звідси виходить, що додаткова швидкість  $\Delta \mathbf{v}_j = -E_\gamma / (m \cdot c)$ , набута ядром внаслідок віддачі, не залежить від початкової швидкості атома.

До випромінювання  $\gamma$ -кванта ядро перебувало у збудженому стані з енергією  $E_a$  та володіло кінетичною енергією  $m \cdot (\mathbf{v}_j)^2 / 2$ . Після випромінювання ядро переходить в основний стан з енергією  $E_g$  та кінетичною енергією  $m \cdot (\mathbf{v}_j - \Delta \mathbf{v}_j)^2 / 2$ . Тоді, відповідно до закону збереження енергії,

$$E_a + m\mathbf{v}_j^2 / 2 = E_g + E_\gamma + m(\mathbf{v}_j - \Delta \mathbf{v}_j)^2 / 2. \quad (10.2)$$

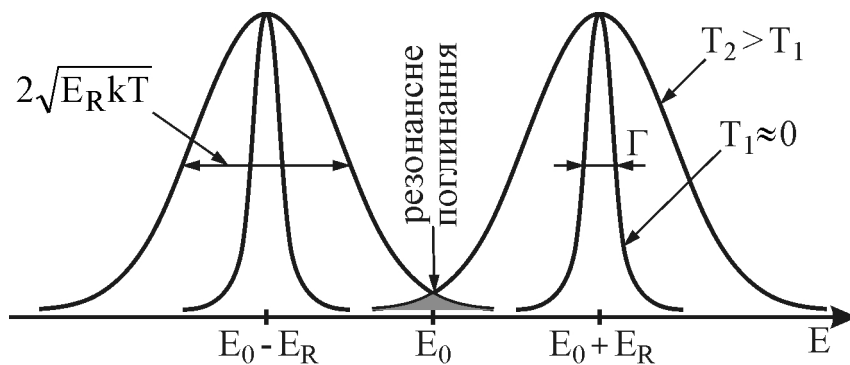
Підставивши  $\Delta \mathbf{v}_j$  з (10.1), отримаємо значення енергії випроміненого  $\gamma$ -кванта:

$$\begin{aligned} E_\gamma &= E_a - E_g - m\Delta \mathbf{v}_j^2 / 2 + m(\mathbf{v}_j \cdot \Delta \mathbf{v}_j) = \\ &= E_0 - E_\gamma^2 / (2mc^2) + E_\gamma \mathbf{v}_j / c = E_0 - E_R + E_D, \end{aligned} \quad (10.3)$$

де  $E_0 = E_a - E_g$  – енергія ядерного переходу зі збудженого стану в основний,  $E_R = E_\gamma^2 / (2m \cdot c^2)$  – енергія віддачі,  $E_D$  – енергія доплерівського зміщення.

Енергія віддачі  $E_R$  порівняно з енергією  $\gamma$ -кванта дуже мала. Наприклад, для найчастіше використовуваного мессбауерівського ізотопу  $^{57}\text{Fe}$  ( $E_\gamma = 14,41$  кеВ) її величина становить всього  $2 \cdot 10^{-3}$  еВ, що приблизно на 7 порядків менше енергії  $\gamma$ -кванта. До відкриття Мессбауера було неможливо розрізнити  $\gamma$ -кванти з такою малою різницею енергій.

Енергія доплерівського зміщення зумовлена ізотропним тепловим рухом атомів (ядер) та лінійно залежить від швидкості атома. Якщо розглядати загальний випадок, коли напрям випромінювання та напрям руху атомів не збігаються між собою, а початкові теплові швидкості атомів статистично розподілені згідно закону Максвелла, то таке доплерівське зміщення призво-



**Рис. 10.1.** Розподіл випромінюваних та поглинутих  $\gamma$ -квантів за енергією

дять до гаусового розподілу енергій випромінених  $\gamma$ -квантів з максимумом при енергії  $E_0 - E_R$  (середнє значення енергії  $\gamma$ -квантів). Тоді середньоквадратичне значення доданка  $E_D$  становить  $\sqrt{E_R kT}$ , що приблизно рівне половині ширини лінії випромінювання, розширеної внаслідок теплового руху атомів. Власне тому доданок  $E_D$  в (10.3) слід записувати у вигляді  $\pm \langle E_D \rangle$ . Форма лінії випромінювання описується складною функцією, яка з підвищенням температури переходить у розподіл Гауса (рис. 10.1).

За температури поблизу абсолютного нуля ізотропним тепловим доплерівським розширенням лінії можна знехтувати, тоді форма лінії описується винятково розподілом Лоренца, а ширина лінії має скінченне значення та визначається, відповідно до співвідношення Гейзенберга, невизначеністю енергії рівня випромінюючого атома:

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = \frac{\hbar \cdot \ln 2}{\tau_{1/2}} (\text{Дж}) = \frac{4,563}{\tau_{1/2}} \cdot 10^{-16} (\text{eВ}), \quad (10.4)$$

де  $\hbar = h / 2\pi$ ,  $\tau$  – середній час перебування атома у збудженому стані,  $\tau_{1/2}$  – період напівперетворення збудженого ядра, тобто час, упродовж якого кількість ядер у збудженому стані зменшується вдвічі. Для ізоотопу  $^{57}\text{Fe}$  ( $E_\gamma = 14,4 \text{ кеВ}$ ) період напівперетворення  $T_{0,5} \approx 10^{-7} \text{ с}$ , йому відповідає значення  $\Gamma \approx 4,6 \cdot 10^{-9} \text{ eВ}$ .

Поглинання  $\gamma$ -кванта з енергією  $E_\gamma$  вільним атомом поглинача відбувається таким же чином, тобто поглинаючий атом отримує додаткову кінетичну енергію віддачі  $E_R = E_\gamma^2 / (2m \cdot c^2)$ . Це означає, що поглинання  $\gamma$ -кванта можливе тільки в тому випадку, якщо його енергія на величину  $E_R$  більша від енергії  $E_0 = E_a - E_g$ , необхідної для збудження ядра:

$$E_\gamma = E_0 + E_R \pm \langle E_D \rangle. \quad (10.5)$$

Оскільки в мессбауерівській спектроскопії ядра джерела і поглинача однакові та відрізняються тільки енергетичним станом, то форми ліній випромінювання і поглинання (рис. 10.1) тотожні та зміщені за енергією на величину  $2 \cdot E_R$ . Для спостереження резонансу необхідно, щоби виконувались одночасно умови (10.3) та (10.5). Фактично це означає, що лінії випромінювання та поглинання повинні хоча би частково перекриватися між собою.

Якщо порівняти отримані вище значення ширини  $\Gamma$  лінії випроміню-

вання та енергії віддачі ізоотопу  $^{57}\text{Fe}$  ( $E_\gamma = 14,4 \text{ кеВ}$ ), то стає очевидним, що резонансне поглинання тут неможливе, оскільки ці величини відрізняються приблизно на 6 порядків. Це означає, що лінії випромінювання та поглинання не перекриваються, як показано на рис. 10.1 (вузькі лінії). Аналогічна картина спостерігається також для всіх інших атомів та їхніх ізоотопів.

З підвищенням температури лінії випромінювання та поглинання розширюються за рахунок доплерівського зміщення, в той час як енергетичне положення їхніх максимумів залишається незмінним. За певних, досить високих температур стає можливим перекривання ліній (широкі лінії на рис. 10.1) та, відповідно, резонансне поглинання  $\gamma$ -квантів. Однак за таких температур точність методу надзвичайно низька, тому більшість інформації, яку можна отримати в такий спосіб, зокрема щодо тонкої та надтонкої взаємодії, є недосяжною.

Для взаємного зміщення ліній з метою їхнього перекриття можна застосовувати додаткове доплерівське зміщення шляхом переміщення зі сталою швидкістю джерела в напрямі нерухомого поглинача або навпаки, поглинача в напрямі нерухомого джерела. Розрахунок показує, що для суміщення ліній таким методом слід забезпечити значення швидкостей переміщення приблизно  $10^3 \text{ м/с}$ , що важко реалізувати практично.

Вирази (10.1 ÷ 5) описують процес випромінювання та поглинання будь-яких квантів довільної енергії, в тому числі світлових. Для оптичних квантів енергія віддачі набагато менша, оскільки енергія цих квантів становить декілька еВ, що в  $10^4 \div 10^5$  разів менша, ніж для  $\gamma$ -квантів. Завдяки цьому лінії випромінювання та поглинання частково перекриваються, тому практично не існує перешкод для спостереження оптичного резонансу.

Ситуація щодо можливості спостереження  $\gamma$ -резонансу кардинально змінюється у випадку, якщо атомні ядра, ті що випромінюють, та ті, що поглинають  $\gamma$ -кванти, вмонтовані в кристалічну ґратку твердого тіла. Тоді можливі три випадки їхньої взаємодії з  $\gamma$ -квантами:

1. Якщо енергія віддачі вільного ядра більша за енергію зв'язку атома в твердому тілі (типове значення  $15 \div 30 \text{ еВ}$ ), то атом буде вибитий зі свого положення в ґратці. В цьому випадку такий атом слід розглядати як вільний. (Тут і далі під терміном "енергія віддачі вільного ядра" слід розуміти ту енергію віддачі, яку б отримав атом ґратки, будучи вільним).

2. Якщо енергія віддачі вільного ядра більша, ніж характерна енергія коливань ґратки (фононів), але менша за енергію, необхідну для зміщення атома, то атом залишатиметься на своєму місці, а енергія віддачі буде витратитися на нагрівання кристалічної ґратки (типове значення енергії фононів порядку  $10^{-2} \text{ еВ}$ ).

3. Якщо енергія віддачі вільного ядра менша, ніж енергія фононів, то в цьому випадку має місце принципово новий ефект, зумовлений колективною поведінкою всіх атомів, що входять у квантову систему, якою є кристалічна ґратка. Оскільки фонони ґратки можуть набувати тільки фіксованих, а не довільних значень енергії  $\hbar\omega$ , то сумарна енергія ґратки також може змінюватися тільки на величину, кратну  $\hbar\omega$ . Якщо ж енергія віддачі вільного ядра

менша за  $\hbar\omega$ , то її не достатньо для збудження фонона. Тоді випромінювання (поглинання)  $\gamma$ -кванта відбуватиметься без віддачі, а його імпульс  $p$  передаватиметься всьому кристалу. Це означає, що замість маси ядра  $m$  у рівняннях (10.1 ÷ 3) слід брати масу всіх ядер кристалічної ґратки, тобто  $m$  прямує до нескінченності, а енергія віддачі, що припадає на одне ядро, відповідно, до нуля. Завдяки цьому атомне ядро, випромінюючи (поглинаючи)  $\gamma$ -квант, переходить з одного стану в інший практично без втрат на віддачу. Тоді  $E_\gamma = E_0$ , внаслідок чого  $\gamma$ -квант може бути випроміненим та знову поглинутим ядром одного типу. Власне це явище  $\gamma$ -резонансного поглинання без віддачі і є ефектом Мессбауера.

Крім процесів випромінювання (поглинання) без віддачі, в кристалічній ґратці можливі також процеси, що відбуваються зі збудженням одного чи двох та навіть більше фононів, які передбачають енергію віддачі ядра кратну  $\hbar\omega$ . Незважаючи на те, що енергії віддачі вільного ядра недостатньо для збудження фонона, аналіз показує, що сумарна енергія віддачі всіх ядер, які випромінюють (поглинають) з участю фононів, віднесена до кількості всіх процесів випромінювання (поглинання), в тому числі процесів без віддачі, точно рівна енергії віддачі вільного ядра. Іншими словами:

$$E_R = (1 - f) \cdot \hbar\omega, \quad (10.6)$$

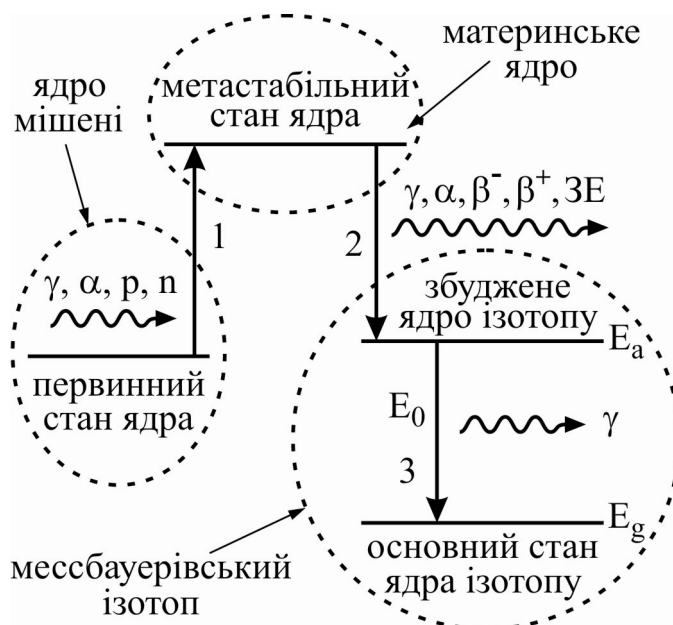
де  $f$  – доля імовірності процесів, що відбуваються без віддачі. Тут слід зауважити, що імовірність дво- чи багатофононних процесів здебільшого вкрай низька і залежить від співвідношення між  $E_R$  та  $\hbar\omega$ . Величина  $f$  також називається коефіцієнтом Мессбауера.

Рівняння (10.6) також застосовне, якщо енергія віддачі вільного ядра більша за енергію збуджуваного фонона. В цьому випадку імовірність  $f$  процесів без віддачі описується чинником Дебая-Валлера і є набагато нижча, ніж імовірність процесів з участю фононів. Величину  $f$  можна підвищити, якщо використовувати  $\gamma$ -кванти невисоких енергій та охолодити джерело і поглинач до низьких температур. Власне в такий спосіб Мессбауером було вперше зареєстровано зростання резонансного поглинання  $\gamma$ -квантів  $\text{Ir}^{191}$  з енергією 129 кеВ.

## 10.2. Експериментальні основи мессбауерівської спектроскопії

Для спостереження ефекту Мессбауера необхідно мати джерело  $\gamma$ -квантів, які випромінює атомне ядро внаслідок переходу зі збудженого стану в основний. Такі способи, як прискорююча напруга чи бомбування високоенергетичними частинкам, в тому числі електронами, розглянуті в розділах 6 ÷ 9, призводять тільки до збудження електронної оболонки атома, тому для збудження ядра вони не придатні. Незважаючи на те, що рентгенівське випромінювання є потоком низькоенергетичних  $\gamma$ -квантів, цей метод збудження ядра також не має практичного сенсу, оскільки характеристичне випромінювання виникає внаслідок переходів між електронними оболонками. Енергія таких рентгенівських квантів не збігається з енергією переходу ядра у збуджений стан, що зумовлено надзвичайною вибірковою чутливістю ядра. Гальмівне випромінювання

**Рис. 10.2.** Загальна схема атомних перетворень для отримання мессбауерівських  $\gamma$ -квантів. Атоми первинної (стабільної) речовини за допомогою  $\gamma$ -,  $\alpha$ -,  $p$ - чи  $n$ -проміння перетворюють (1) у метастабільні (материнські) ядра, які внаслідок радіоактивного розпаду (2) шляхом емісії  $\alpha$ -,  $\beta^-$ ,  $\beta^+$ - чи  $\gamma$ -частинок або захоплення електронів (ЗЕ) переходять у збуджений стан мессбауерівського ізотопу, після чого випромінюють (3) мессбауерівський  $\gamma$ -квант з енергією переходу  $E_0$



також непридатне для збудження ядра, оскільки за допомогою сучасного рентгеноспектрального обладнання неможливо виділити зі спектру смугу енергетичною шириною  $10^{-6} \div 10^{-7}$  еВ.

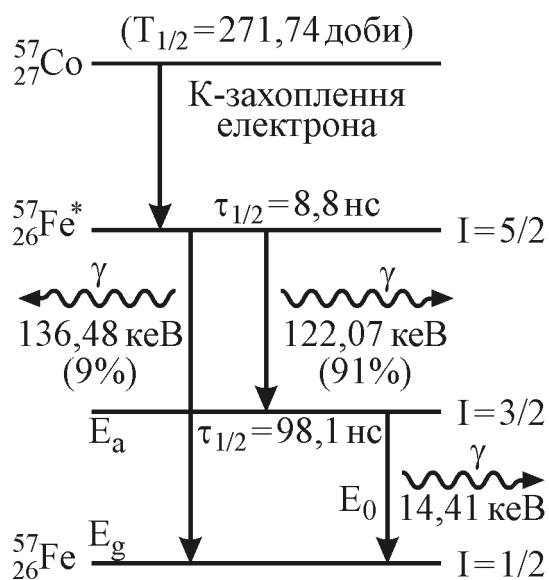
Тому єдиним способом отримання збудженого ядра є реакції радіоактивного розпаду. Для цього вибирають первинні ядра, що перебувають у метастабільному стані, або ж такі ядра, які шляхом енергетичних впливів можна перевести в метастабільний стан (рис. 10.2). Внаслідок радіоактивного розпаду метастабільні (материнські) ядра перетворюються в дочірні ядра мессбауерівського ізотопу, що перебувають у збудженому стані та власне є джерелом випромінювання мессбауерівських  $\gamma$ -квантів. Чинником, що обмежує використання такого джерела, є період піврозпаду материнського ядра, оскільки сам перехід зі збудженого стану в основний з випромінюванням  $\gamma$ -квантів відбувається достатньо швидко. Тому для виготовлення джерел вибирають такі материнські ядра, які мають достатньо тривалий час піврозпаду, або такі, які легко отримати шляхом радіоактивного перетворення стабільних ядер мішені.

Серед інших вимог до радіоактивних джерел слід назвати такі:

1. Енергія  $\gamma$ -квантів не повинна бути надто висока для того, щоб енергія віддачі не перевищувала енергії фонів. Фактично енергія віддачі повинна бути одного порядку з величиною  $k\Theta$ , де  $\Theta$  – ефективна дебаєвська температура твердого тіла, що містить резонансний атом. Типове значення енергії  $\gamma$ -квантів  $3 \div 150$  кеВ.

2. Основний стан мессбауерівського ізотопу повинен бути стійким, а ймовірність поглинання  $\gamma$ -квантів – достатньо високою. Крім того, природний вміст ізотопу в речовині (хімічному елементі) на повинен бути надто низьким.

3. Величина періоду напівперетворення збудженого енергетичного рівня  $E_a$  повинна бути в межах  $(1 \div 100) \cdot 10^{-9}$  с для того, щоби ширина (невиз-



**Рис. 10.3.** Схема атомних переходів для мессбауерівського ізотопу  $^{57}\text{Fe}$  ( $E_\gamma = 14,41$  еВ). Для атомних рівнів вказано повний спінь ядра

повний спінь ядра  $I = 5/2$ , менша частина ядер (9%) безпосередньо переходить в основний стан з випромінюванням  $\gamma$ -квантів відносно високої енергії (136,48 кеВ), а більша (91%) – в проміжний стан  $I = 3/2$ , який характеризується достатньо значним середнім періодом напівперетворення (98,1 нс). Перехід з цього проміжного стану в основний відбувається з випромінюванням  $\gamma$ -кванта ( $E_\gamma = 14,41$  кеВ) та відповідає всім вимогам до мессбауерівського збудженого рівня ізотопу. Природний вміст  $^{57}\text{Fe}$  в залізі становить тільки 2,14%, однак навіть такої його кількості достатньо для проведення більшості мессбауерівських досліджень залізовмісних сполук чи сплавів. В окремих випадках шляхом збагачення вміст  $^{57}\text{Fe}$  можна довести до 96%.

Метастабільні материнські ядра  $^{57}\text{Co}$  отримують шляхом опромінення стабільних ядер Fe, Co, Ni, Cu чи Mn протонами, дейтронами або  $\alpha$ -частинками з енергією  $7 \div 50$  МеВ, прискореними в циклотронах чи синхротронах або ж отриманими внаслідок атомних реакцій безпосередньо в атомних реакторах. Крім того, для отримання збудженого стану  $^{57}\text{Fe}^*$  можна використовувати інші материнські ядра, наприклад,  $^{57}\text{Mn}$ .

Розглянемо тепер особливості процесу розсіювання мессбауерівського  $\gamma$ -кванта ядром атома речовини поглинач (взірця). Після поглинання  $\gamma$ -кванта ядро атома поглинач через деякий час, що визначається періодом напівперетворення  $\tau_{1/2}$ , переходить в основний стан, випромінюючи при цьому вторинний  $\gamma$ -квант або ж емітуючи так званий конверсійний електрон (КЕ). КЕ емітуються винятково з електронних оболонок K, L, M, ... і в жодному випадку не є  $\beta$ -частинками, оскільки ядро не змінює свій заряд. Енергія КЕ з точністю до енергії віддачі ядра визначається різницею між енергією ядерного переходу  $E_0$  та енергією зв'язку електрона на підрівні

наченість енергії) рівня не впливала на роздільну здатність методу.

На тепер відомо понад 100 ізотопів приблизно 50 хімічних елементів, які можна використовувати в якості мессбауерівських джерел. Незважаючи на це, найчастіше використовують тільки два з них:  $^{57}\text{Fe}$  та  $^{119}\text{Sn}$ , і дещо рідше  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{151}\text{Eu}$ ,  $^{197}\text{Au}$ . На рис. 10.3 показано схему отримання мессбауерівського  $\gamma$ -кванта та параметри ядерних переходів для ізотопу  $^{57}\text{Fe}$ .

Для  $^{57}\text{Fe}$  розпад радіоактивного материнського ізотопу  $^{57}\text{Co}$  відбувається шляхом К-захоплення електрона і проходить через стадію утворення збудженого стану ізотопу  $^{57}\text{Fe}^*$ , який далі переходить в основний стабільний стан  $^{57}\text{Fe}$  з випромінюванням  $\gamma$ -кванта. З верхнього збудженого стану, якому відповідає



відповідної електронної оболонки. Найбільш імовірними є конверсійні переходи з К-оболонки.

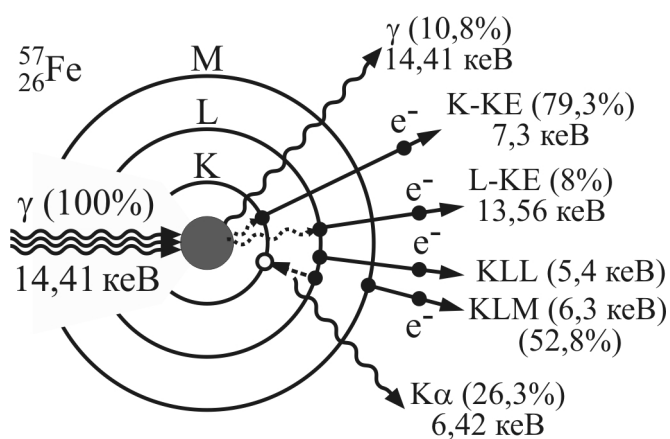
Оскільки після емітування КЕ на цьому підрівні виникає електронна вакансія, то далі її заповнення може відбуватися за рахунок механізмів, описаних у розділах 6 та 9, тобто з випромінюванням рентгенівського характеристичного кванта або емітуванням Оже-електрона. Для прикладу розглянемо схему розсіювання мессбауерівських  $\gamma$ -квантів (14,41 кеВ) ядрами  $^{57}\text{Fe}$  та види вторинних випромінювань, які виникають при цьому (рис. 10.4).

Як можна побачити з рис. 10.4, тільки 10,8% всіх поглинутих  $\gamma$ -квантів знову перевипромінюються ядром у довільному напрямі (розсіюються). В інших 89,2% випадках перехід в основний стан відбувається за рахунок емісії КЕ. Тут сумарна кількість К-КЕ та L-КЕ становить 87,3%, а решта (1,9%) переходів припадає на М-КЕ (4,32 кеВ), вони не показані на рисунку.

Емісія К-КЕ призводить до електронної вакансії в оболонці К. Її заповнення можливе внаслідок рентгенівських переходів К-L ( $K\alpha$ ) та К-M ( $L\alpha$ ) або ж внаслідок Оже-переходів KLL та KLM. Оскільки випромінювання характеристичних рентгенівських квантів і Оже-переходи є взаємноконкуруючими процесами, то загальна кількість таких процесів становить  $52,8\% + 26,3\% = 79,1\%$ , що мало відрізняється від кількості К-КЕ (79,3%). Невелика різниця пов'язана з неврахуванням рентгенівських К-M ( $L\alpha$ ) переходів, імовірність яких доволі низька і становить 0,2%.

Кількість LMM Оже-електронів буде визначатися кількістю вакансій у L-оболонці. Оскільки такі вакансії утворюються не тільки внаслідок емісії L-КЕ, але і в результаті рентгенівських переходів К-L та емісії KLL і KLM Оже-електронів, то загальну кількість можливих LMM Оже-електронів обчислити набагато важче. Крім того, в твердому тілі (залізі чи його сполуці) електронна оболонка М розщеплюється у валентну зону, що також слід враховувати для обчислення кількості низькоенергетичних LVV (LMM) Оже-електронів. Експеримент дає значення імовірності LMM Оже-електронів  $\approx 60\%$ , а їхні енергії набувають значень від 0,5 до 0,6 кеВ.

Таким чином, повне розсіяне випромінювання атома поглиначи складається з  $\gamma$ -квантів з енергією ядерного переходу, характеристичного рентгенівського випромінювання, конверсійних та Оже-електронів. Тому реєстрування резонансного поглинання можна здійснювати шляхом



**Рис. 10.4.** Схема утворення вторинних випромінювань внаслідок розсіювання мессбауерівських  $\gamma$ -квантів ядром  $^{57}\text{Fe}$ . КЕ – конверсійні електрони (показані тільки переходи з К- та L-оболонки), LMM Оже-переходи не показані

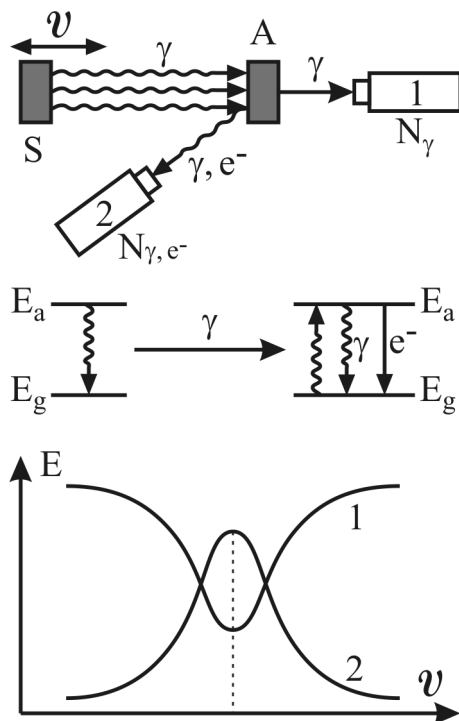
підрахунку кількості непоглинутих первинних  $\gamma$ -квантів або ж  $\gamma$ -квантів чи електронів одного з видів вторинних випромінювань.

Для того, щоби перейти від ефекту Мессбауера до мессбауерівської спектроскопії, слід знайти спосіб модулювання енергії за величиною. Це завдання вирішують за допомогою ефекту Доплера: переміщення джерела  $\gamma$ -випромінювання в напрямі до джерела або від нього зі швидкістю  $\mathcal{V}$  змінює енергію випромінюваного мессбауерівського кванта на величину

$$\Delta E_\gamma = \frac{\pm \mathcal{V}}{c} E_\gamma, \quad (10.7)$$

де  $c$  – швидкість світла. Для ядра  $^{57}\text{Fe}$   $E_\gamma = 14,41$  кеВ, згідно з (10.7) зміна енергії, яка відповідає доплерівській швидкості 1 мм/с, становить  $\approx 4,8 \cdot 10^{-8}$  еВ, що на порядок більше ширини лінії поглинання  $\Gamma \approx 4,6 \cdot 10^{-9}$  еВ.

Можливість використання ефекту Мессбауера для дослідження будови речовини зумовлена тим, що енергія ядерного переходу залежить не тільки від самого ядра ізоотопу, але і від електронного оточення ядра в досліджуваному взірці. Якщо джерело і взірець ідентичні з кристалохімічної точки зору, то максимуму резонансного поглинання буде відповідати швидкість переміщення джерела  $\mathcal{V} = 0$ . Якщо ж джерело і взірець відрізняються за хімічним чи структурним складом або ж взірець перебуває за відмінних від джерела умов (магнітні, електричні поля тощо) то для досягнення максимуму резонансного поглинання слід переміщувати джерело з деякою відмінною від нуля швидкістю  $\mathcal{V}$ .



**Рис. 10.5.** Реєстрування мессбауерівських спектрів поглинання (1) та відбивання (2). S – випромінювач, A – поглинач

Існує два основні способи отримання мессбауерівських спектрів, показані на рис. 10.5:

1. Спектри поглинання отримують шляхом реєстрування первинних мессбауерівських  $\gamma$ -квантів у геометрії пропускання, де досліджуваний взірець є поглиначем. У випадку, коли взірець є джерелом, такі спектри називаються емісійними.

2. Для отримання спектрів відбивання вимірюють інтенсивність одного з видів вторинних випромінювань, розсіяних внаслідок  $\gamma$ -резонансу. Для цього детектор розташовують таким чином, щоби реєструвати випромінювання під значним кутом до початкового напрямку мессбауерівських  $\gamma$ -квантів. Оскільки розсіювання відбуваються в тілесному куті  $4\pi$  (рад), а в детектор попадає тільки невелика частина цього випромінювання, то для отримання спектра відбивання необхідно більше часу, ніж для отримання спектрів поглинання.

Тому спектри відбивання реєструють у випадку масивних товстих взірців, які поглинають практично всі падаючі на них мессбауерівські  $\gamma$ -кванти.

Вибір виду вторинного випромінювання для отримання спектрів відбивання зумовлений співвідношенням між кількістю квантів (електронів) вторинного випромінювання, які припадають на одиничний акт поглинання мессбауерівського  $\gamma$ -кванта. Наприклад, для отримання спектрів відбивання взірців, що містять ядра  $^{57}\text{Fe}$ , найзручніше реєструвати конверсійні (К-КЕ) чи Оже-електрони, а також характеристичне рентгенівське випромінювання  $K\alpha$ , оскільки інтенсивність розсіяних мессбауерівських  $\gamma$ -квантів є незначною (рис. 10.4.).

### 10.3. Надтонка структура мессбауерівських спектрів

На величину енергетичного рівня атомного ядра як в основному, так і в збудженому станах впливають електричні та магнітні взаємодії ядра з електронами та іншими ядрами, що його оточують. У фізиці атомного ядра такі взаємодії прийнято називати надтонкими за аналогією з надтонкою структурою оптичних спектрів, де вони були виявлені вперше. До відкриття Мессбауера дослідження структури надтонких взаємодій здійснювалось тільки опосередкованим методом кутових  $\gamma$ - $\gamma$ -кореляцій, а можливість вимірювання квадрупольного та магнітного розщеплення безпосередньо за спектром  $\gamma$ -квантів, що випромінюються внаслідок переходів між ядерними рівнями, не вважалась реальною.

Енергія надтонкої взаємодії визначається як властивістю атомного ядра (ядерні електричні та магнітні моменти), так і електромагнітним полем, що створюється оточуючими ядро зарядами (електрони, сусідні атомні ядра). Теоретичний аналіз показує, що незважаючи на складну структуру надтонких взаємодій, ефекти електричної та магнітної взаємодії можна розділити й розглядати окремо, тобто повну енергію надтонкої взаємодії ядра  $E_{\text{нт}}$  можна подати у вигляді суми (ряду) доданків, кожен з яких відповідає за певний вид взаємодії:

$$E_{\text{нт}} = E_{\text{q}} + \delta E + E_{\text{Q}} + E_{\text{M}} + \dots, \quad (10.8)$$

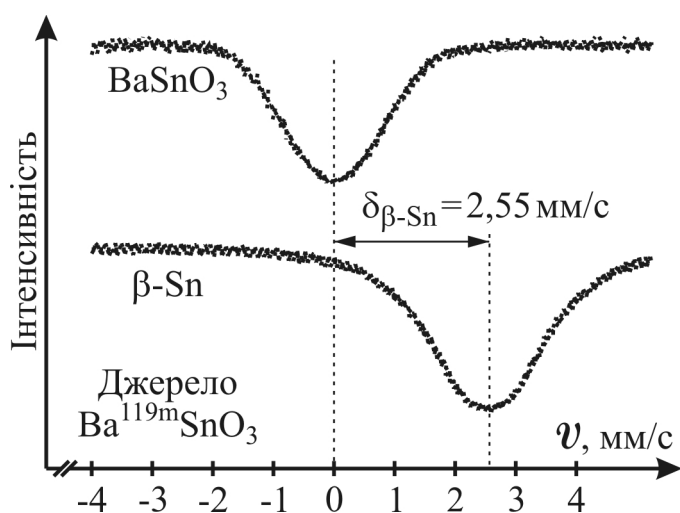
де  $E_{\text{q}}$  – кулонівська енергія взаємодії точкового заряду ядра з електричним полем у цій точці,  $\delta E$  – енергія взаємодії заряду сферичного ядра скінчених розмірів з електричним полем поблизу ядра,  $E_{\text{Q}}$  – енергія взаємодії заряду несферичного ядра з градієнтом електричного поля поблизу ядра,  $E_{\text{M}}$  – енергія магнітної дипольної взаємодії ядра з ефективним магнітним полем на ядрі, створюваним зовнішніми зарядами та полями. Внаслідок того, що всі доданки мають величини того ж порядку, що й ширина лінії мессбауерівського спектру, вони можуть призводити до помітних змін цього спектра. Інші мультипольні доданки ряду (10.8) мають величини набагато менші, ніж роздільна здатність методу Мессбауера, тому ними можна знехтувати, тим більше що їхній сумарний внесок у повну енергію ядра незначний.

Енергії надтонкої взаємодії  $\delta E$ ,  $E_{\text{Q}}$  та  $E_{\text{M}}$  чи їхню зміну внаслідок переходу ядра з одного стану в інший можна визначити за допомогою

мессбауерівської спектроскопії. Від величини цих енергій залежать такі параметри мессбауерівських спектрів, як ізомерний зсув, квадрупольне та магнітне розщеплення. Розглянемо тепер фізичний зміст кожної характеристичної величини, їхній вплив на вигляд спектра та те, яку важливу інформацію з точки зору фізики твердого тіла можна отримати з аналізу надтонких взаємодій.

### 10.3.1. Ізомерний зсув

Мессбауерівський спектрометр дає можливість порівнювати з високою точністю енергії ядерних переходів одних і тих же ядер, які в джерелі та поглиначі входять до складу різних речовин. Якщо речовини джерела та поглиначя (взірця) ідентичні, то максимум резонансного поглинання (мінімум на спектрі) буде спостерігатися в нульовій точці мессбауерівського спектра ( $\mathcal{V} = 0$ ), як показано на рис. 10.6 для  $\text{BaSnO}_3$ . Якщо ж речовини різні, а енергія ядерного переходу в джерелі більша (менша), ніж у поглиначі, то максимум поглинання спостерігатиметься при деякому відмінному від нуля від'ємному (додатному) значенні швидкості  $\mathcal{V}$ . На вказаному рисунку енергія ядерного переходу в ядрах  $^{119\text{m}}\text{Sn}$  джерела  $\text{BaSnO}_3$  менша, ніж в ядрах поглиначя  $\beta\text{-Sn}$ .



**Рис. 10.6.** Ізомерний зсув енергії ядерного переходу ізоотопу  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ . Джерело  $\text{BaSnO}_3$ . Поглиначі  $\text{BaSnO}_3$  і  $\beta\text{-Sn}$ . Для  $\beta\text{-Sn}$  спостерігається ізомерний зсув

енергії переходу, однак власне таку малу різницю можна виявити за допомогою ядерного  $\gamma$ -резонансу.

Причиною ізомерного зсуву є кулонівська монопольна (тобто однопольна) взаємодія атомного ядра з усіма оточуючими його електричними зарядами, що призводить до зміни потенціальної енергії атомного ядра на величину  $E_q + \delta E$ . Перший доданок  $E_q = Z \cdot e \cdot \varphi(0,0,0)$  описує кулонівську взаємодію точкового заряду  $Z$  ядра (тобто, як би заряд ядра був зосеред-

Зміщення максимуму резонансного поглинання мессбауерівського спектра від точки  $\mathcal{V} = 0$  називається ізомерним зсувом, оскільки цей ефект залежить від різниці радіусів ядер в основному та ізомерному (збудженому) станах. Різниця енергій ядерних переходів зумовлена взаємодією ядра зі своїм електронним оточенням, конфігурація якого, в свою чергу, залежить від зовнішніх електричних полів сусідніх атомів. Тому навіть проста зміна валентності атома буде призводити до деякого зсуву ядерних рівнів. Звісно, цей зсув має величину, яка інколи на 10 порядків менша, ніж точність визначення

жений в одній точці) з електричним полем у цій точці, яке характеризується потенціалом  $\varphi(0,0,0)$ . Оскільки перехід ядра з основного у збуджений стан, чи навпаки, не призводить до змін електронного оточення атома, то величина  $E_q$  в обох станах має однакове значення і не впливає на енергію переходу (рис. 10.7).

Другий доданок  $\delta E$  враховує скінчені геометричні розміри ядра, тобто описує взаємодію однорідного заряду ядра сферичної форми з електронними оболонками атома, який перебуває в електричному полі сусідніх атомів. Значення  $\delta E$  залежить від радіуса ядра  $R$  та від густини електронного заряду  $e \cdot |\Psi(0)|^2$ , яка в свою чергу визначається як зарядовим станом атома, тобто його валентністю, так і зарядовим станом сусідніх атомів речовини. Такий приріст потенціальної енергії ядра кількісно можна описати виразом:

$$\delta E = \frac{2\pi}{3} Z e^2 |\Psi(0)|^2 \langle R^2 \rangle, \quad (10.9)$$

де  $\langle R^2 \rangle$  – середньоквадратичний радіус ядра. Оскільки радіус ядра в основному (g) і збудженому (a) станах має, зазвичай, різну величину, зміни  $\delta E_g$  та  $\delta E_a$  енергії для кожного зі станів будуть дещо відрізнятися між собою, а повна енергія переходу, наприклад, для ядер джерела, описуватиметься виразом:

$$\begin{aligned} (E_0)_S &= [E_a + (E_q)_S + (\delta E_a)_S] - [E_g + (E_q)_S + (\delta E_g)_S] = \\ &= E_0 + \frac{2\pi}{3} Z e^2 |\Psi_S(0)|^2 [\langle R_a^2 \rangle - \langle R_g^2 \rangle]. \end{aligned} \quad (10.10)$$

Тут  $E_0 = E_a - E_g$ , величини  $E_a$  та  $E_g$  відповідають значенням енергії "голого" ядра (тобто такого, що позбавлене електронної оболонки) в збудженому та основному станах відповідно, без врахування енергії надтонких взаємодій. Індекс  $S$  означає, що вказаний перехід відбувається з ядрами джерела. Для переходів ядер поглинача  $A$  маємо аналогічний вираз:

$$\begin{aligned} (E_0)_A &= [E_a + (E_q)_A + (\delta E_a)_A] - [E_g + (E_q)_A + (\delta E_g)_A] = \\ &= E_0 + \frac{2\pi}{3} Z e^2 |\Psi_A(0)|^2 [\langle R_a^2 \rangle - \langle R_g^2 \rangle]. \end{aligned} \quad (10.11)$$

Різниця між енергіями переходів  $(E_0)_A$  та  $(E_0)_S$  називається ізомерним зсувом:

$$\begin{aligned} \delta &= (E_0)_A - (E_0)_S = \\ &= \frac{2\pi}{3} Z e^2 [\langle R_a^2 \rangle - \langle R_g^2 \rangle] \cdot [|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2]. \end{aligned} \quad (10.12)$$

Враховуючи, що  $\langle R^2 \rangle = R^2 \cdot 3/5$ , а також те, що  $R_a^2 - R_g^2 = (R_a - R_g)(R_a + R_g) \approx \Delta R \cdot 2R$ , де  $R_a \approx R_g = R$  – зарядовий радіус ядра, запишемо (10.12) у вигляді:

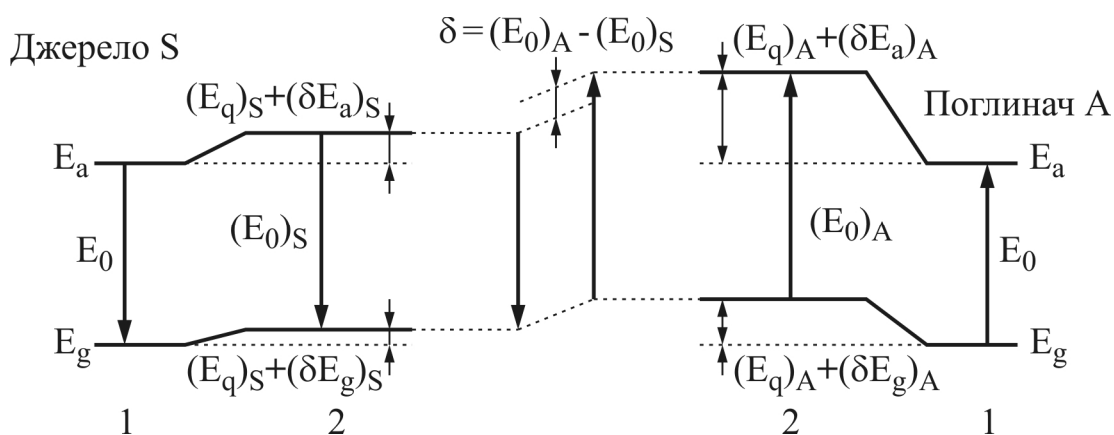
$$\delta = \frac{4\pi}{5} Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \cdot [|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2]. \quad (10.13)$$

Аналіз (10.13) показує, що ізомерний зсув залежить від двох співмножників: зміни розміру ядра, зумовленої переходом зі збудженого стану в основний (так званий ядерний чинник), та різниці густин електронів на ядрах джерела і поглинача, яка визначається різницею валентних станів резонансних атомів (так званий хімічний чинник). Власне тому ізомерний

зсув також називають хімічним зсувом.

Інтерпретуючи знак ізомерного зсуву, слід пам'ятати, що він визначається знаками обох співмножників, кожен з яких може бути як від'ємним, так і додатним. Оскільки знак ядерного чинника фактично визначається зміною ефективних радіусів  $\Delta R = (R_a - R_g)$ , то від'ємне його значення свідчить про зменшення розмірів ядра з переходом його в збуджений стан. Така ситуація, наприклад, спостерігається для ядер ізоотопу  $^{57}\text{Fe}$ , тоді як ядра  $^{119}\text{Sn}$ , навпаки, у збудженому стані мають більші розміри, ніж в основному стані.

Густина електронного заряду  $e \cdot |\Psi(0)|^2$  визначається головним чином s-електронами, тобто залежить від валентності s-рівня. Незважаючи на це, в різновалентних залізовмісних сполуках спостерігається різна величина ізомерного (хімічного) зсуву, хоча валентність атомів заліза визначається тільки кількістю 3d-електронів, які практично не дають внеску в густину заряду на ядрі. Причиною такого ефекту є екрануючий вплив 3d-електронів на 3s-електрони, який призводить до зменшення густини електронного заряду, оскільки 3s-електрони деякий час перебувають в об'ємі простору, більш віддаленому, ніж 3d-електрони. Цей приклад показує, що вимірювання ізомерного зсуву дозволяє порівнювати та оцінювати густину електронів на ядрі та визначати валентний стан резонансних атомів. Ізомерний зсув, зазвичай, вимірюється в мм/с, а за нульове його значення прийнято вважати спектр  $\alpha$ -Fe для залізовмісних взірців чи  $\text{BaSnO}_3$  – для олововмісних взірців.



**Рис. 10.7.** Схема енергетичних рівнів ядер джерела S і поглинач A без електронної оболонки (1) та з нею (2), а також виникнення ізомерного зсуву  $\delta$

Рис. 10.7 демонструє схему зміщення енергетичних рівнів ядра скінченних розмірів (2) відносно енергетичних рівнів гіпотетичного "голого" ядра (1). Внаслідок різної електронної густини на ядрах джерела S та поглинач A, а також зміни розмірів ядра під час переходу з основного (g) в збуджений (a) стан чи навпаки, енергетичні рівні зміщуються на різну величину. Енергія кулонівської взаємодії точкового заряду ядра  $(E_q)_A$  та  $(E_q)_S$  не впливає на енергії переходів  $(E_0)_A$  і  $(E_0)_S$  та на різницю  $\delta$  між ними, яка називається ізомерним зсувом.

### 10.3.2. Квадрупольне розщеплення

Така форма надтонкої взаємодії виникає внаслідок впливу градієнта електричного поля поблизу ядра на квадрупольний момент ядра. В цьому випадку значення енергії  $E_Q$ , що входить у вираз (10.8), відмінне від нуля. Наявність квадрупольної взаємодії не скасовує ізомерний зсув і не призводить до додаткового зсуву ядерних рівнів, натомість за певних умов енергетичний рівень розщеплюється на деяку кількість підрівнів.

Квадруполем називається система чотирьох однакових за модулем, але різних за знаком зарядів, розташованих у кутах прямокутника таким чином, що однакові за знаком заряди розміщуються в діагонально-протилежних позиціях. Фактично квадруполь складається з двох протилежно орієнтованих диполів, розташованих на деякій відстані один від одного. Повний електричний заряд та електричний дипольний момент квадруполя рівний нулю, тому однорідне електростатичне поле на нього не діє. В неоднорідному полі квадруполь прагне зайняти певну конфігурацію, яка характеризується мінімальною потенціальною енергією.

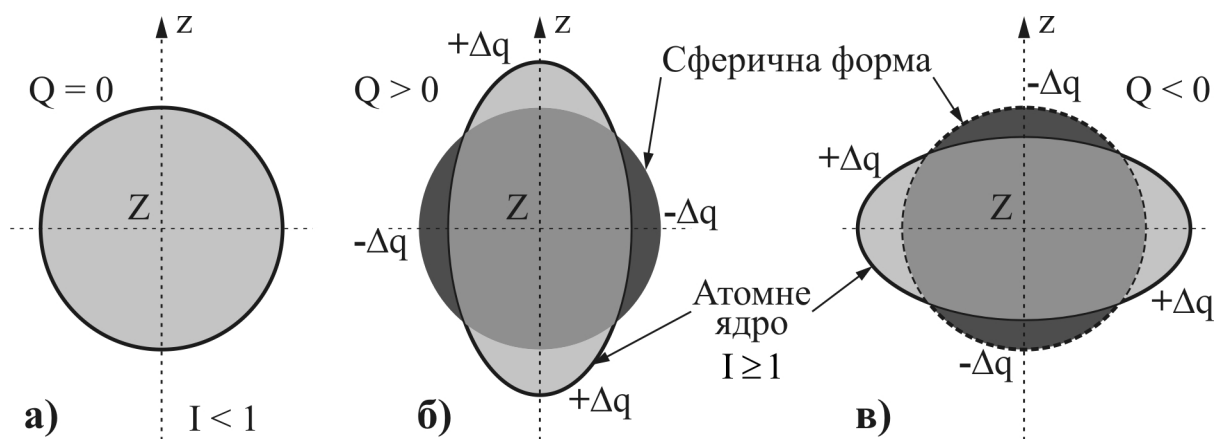
Взагалі атомні ядра мають форму еліпсоїдів обертання, а конкретна форма ядра тісно пов'язана зі значенням його спіну  $I$ . Якщо  $I = 0$  чи  $I = 1/2$ , то ядра мають сферичний розподіл заряду, в іншому випадку вони можуть мати видовжену (сигароподібну) або ж сплющену форму. Будь-яке атомне ядро в першому наближенні можна подати у вигляді сукупності сферично розподіленого заряду та деякого квадруполя, який характеризує відхилення форми ядра від сферичної. Для цього використовують параметр, який називається квадрупольним моментом  $Q$ :

$$Q = \frac{1}{e} \cdot \int (3z^2 - r^2) \cdot \rho(r) \cdot dV, \quad (10.14)$$

де  $\rho(r)$  – густина розподілу заряду в об'ємі ядра,  $r$  – радіус-вектор з центра маси ядра,  $z$  – вісь, напрям якої збігається з напрямом видовження чи сплющення ядра. Квадрупольний момент, відмінний від нуля, мають тільки ті ядра, форма яких відрізняється від сферичної. У ядер, видовжених уздовж осі  $z$ , квадрупольний момент додатний ( $Q > 0$ ), у сплющених ядер – від'ємний ( $Q < 0$ ). Квадрупольний момент має розмірність площі, а одиницею його виміру є 1 барн =  $10^{-24}$  см<sup>2</sup>.

На рис. 10.8 показана схема виникнення квадрупольного моменту ядра. Сферичні ядра (а) зі спіном  $I = 0$  чи  $I = 1/2$  мають нульовий квадрупольний момент. Зміна форми ядра призводить до відхилення розподілу густини його заряду ядра від сферичної, що еквівалентно появі в ділянках зміни просторового заряду деяких додаткових зарядів  $\pm \Delta q$ . Це означає, що видовжене (б) чи сплющене (в) ядро можна подати як сукупність сферичного ядра (а) та деякого квадруполя з ефективним зарядом  $\pm \Delta q$ .

Якщо поблизу ядра існує градієнт електричного поля (ГЕП) оточуючих ядро електронів та інших іонів, то квадрупольний момент ядра взаємодіє з цим полем, намагаючись зайняти енергетично мінімальне положення. Однак ядро зі спіном  $I$  може займати тільки такі положення відносно напрямку ГЕП,



**Рис. 10.8.** Схема, що пояснює виникнення квадрупольного моменту ядра. а) сферичне ядро ( $I < 1$ ), б) сигароподібне ядро ( $I \geq 1$ ), в) сплющене ядро ( $I \geq 1$ ),  $Z$  – заряд ядра,  $\pm\Delta q$  – ефективний заряд квадруполя

в яких проекція ядерного моменту кількості руху  $|\mathbf{I}| = \hbar\sqrt{I \cdot (I + 1)}$  на вказаний напрям, так зване магнітне квантове число  $m_I$  ядра, набуває одного з  $2 \cdot I + 1$  значень:  $-I, -(I - 1), \dots, (I - 1), I$ .

Внаслідок такої взаємодії  $(2 \cdot I + 1)$ -кратно вироджений енергетичний рівень  $E$  ядра розщеплюється на ряд підрівнів з енергією:

$$E + E_{Qm_I} = E + \frac{e\varphi_{zz}Q}{4} \cdot \frac{3m_I^2 - I \cdot (I + 1)}{I \cdot (2I - 1)} \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}, \quad (10.15)$$

де  $e\varphi_{zz}Q$  – константа квадрупольної взаємодії ядра,  $\eta = (\varphi_{xx} - \varphi_{yy}) / \varphi_{zz}$  – параметр асиметрії ГЕП,  $\varphi_{xx} = \partial^2\varphi / \partial x^2$ ,  $\varphi_{yy} = \partial^2\varphi / \partial y^2$ ,  $\varphi_{zz} = \partial^2\varphi / \partial z^2$  – компоненти тензора ГЕП.

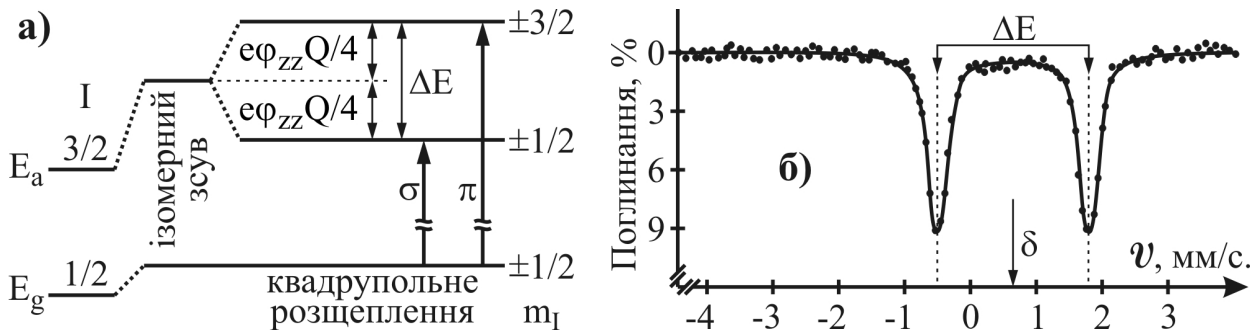
Оскільки магнітне квантове число ядра  $m_I$  в (10.15) входить у вигляді квадрату, то це означає, що проекції спіну, які відрізняються тільки знаком, залишаються виродженими за енергією з кратністю 2. Кількість підрівнів квадрупольного розщеплення в цьому разі легко обчислити. Так, для ядерного рівня зі спіном  $I = 3/2$  (яке спостерігається у збудженому стані ядра  $^{57}\text{Fe}$ ) можливі такі проекції:  $m_I = -3/2, -1/2, 1/2$  та  $3/2$ , яким реально відповідають 2 підрівні з енергіями:

$$E_a + E_{\pm 3/2} = E_a + \frac{e\varphi_{zz}Q}{4} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}, \quad (10.16, \text{ а})$$

$$E_a + E_{\pm 1/2} = E_a - \frac{e\varphi_{zz}Q}{4} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}. \quad (10.16, \text{ б})$$

Спін ядра  $^{57}\text{Fe}$  в основному стані становить  $I = 1/2$ , тобто йому відповідає нульовий квадрупольний момент (ядро сферичне). Це означає, що розщеплення основного рівня нема, а між цим рівнем та двома підрівнями збудженого стану можливі два переходи, позначені символами  $\sigma$  ( $E_{a\pm 1/2} - E_{g\pm 1/2}$ ) та  $\pi$  ( $E_{a\pm 3/2} - E_{g\pm 1/2}$ ) (рис. 10.9, а). На мессбауєрівському спектрі такі переходи відображаються у вигляді двох піків (рис. 10.9, б), різниця енергій між якими





**Рис. 10.9.** а) Схема утворення квадрупольного розщеплення енергетичного рівня  $I = 3/2$  поглинач (  $\eta = 0$ ). б) Спектр мессбауерівського ізоотопу  $^{57}\text{Fe}$  (14,41 кеВ). Поглинач – фероцен  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$  ( $T = 20$  К). Джерело –  $^{57}\text{Co}/\text{Cr}$

позначається як  $\Delta E$  (інколи просто  $\Delta$ ) і називається величиною квадрупольного розщеплення.

Слід також враховувати те, що енергії, обчислені за допомогою (10.16, а, б), залежать як від знака квадрупольного моменту  $Q$  (незмінного для конкретного стану ядра вибраного ізоотопу), так і від знака ГЕП (залежного від структурних та хімічних властивостей досліджуваної речовини). Тому переходам  $\sigma$  та  $\pi$  можуть відповідати мессбауерівські піки як з більшою, так і з меншою енергією  $\gamma$ -квантів.

Параметр  $\eta = (\varphi_{xx} - \varphi_{yy}) / \varphi_{zz}$  асиметрії ГЕП залежить від співвідношення між компонентами  $\varphi_{xx}$ ,  $\varphi_{yy}$  та  $\varphi_{zz}$  тензора ГЕП. Взагалі цей тензор містить 9 компонент, однак за допомогою вибору системи координат його можна звести до діагонального вигляду (три компоненти). За  $\varphi_{zz}$  вибирають найбільшу за модулем компоненту. Тоді максимально несиметричне поле ( $\varphi_{zz} = \varphi_{xx}$ ,  $\varphi_{yy} = 0$ ) характеризується асиметрією  $|\eta| = 1$ , відповідна величина  $(1 + \eta^2/3)^{1/2} \approx 1,1547$ , а поле з віссю симетрії третього чи вищих порядків ( $\varphi_{xx} = \varphi_{yy}$ ) – асиметрією  $\eta = 0$ , відповідно  $(1 + \eta^2/3)^{1/2} = 1$ . Це означає, що величина квадрупольного розщеплення тільки максимум на 15,5% залежить від асиметрії ГЕП.

Оскільки необхідною умовою квадрупольного розщеплення є ненульове значення ГЕП, то слід розглянути причини його виникнення. Існує два основні джерела ГЕП:

1) заряди іонів, а у випадку металевого взірця також електрони провідності, які оточують мессбауерівське ядро в кристалічній ґратці;

2) частково заповнені валентні орбіталі мессбауерівського атома.

Якщо атом мессбауерівського ізоотопу міститься у вузлі кристалічної ґратки, то ГЕП визначається спільною дією обох чинників, тому можна записати:

$$\varphi_{zz} = \varphi_{zz}^{\text{ел.ат}} + \varphi_{zz}^{\text{іон}} + (\varphi_{zz}^{\text{ел.пр}}). \quad (10.17)$$

Величина внеску ґратки  $\varphi_{zz}^{\text{іон}}$  визначається зарядами оточуючих ядро іонів та типом кристалічної ґратки. Зокрема, якщо симетрія ґратки кубічна, то  $\varphi_{zz}^{\text{іон}} = 0$ . Для ґраток із нижчою симетрією чи аморфних тіл слід обчислити суму індивідуального внеску кожного з оточуючих іонів. Аналіз показує, що

величина таких внесків швидко ( $\sim r^{-3}$ ) зменшується в міру віддалення іона від ядра ізотопу, тому значення  $\varphi_{zz}^{\text{іон}}$  зумовлене тільки найближчим оточенням мессбауерівського ядра.

Вплив ґратки (найближчого оточення) проявляється через так званий ефект антиекранування, який полягає в дії зовнішнього ГЕП на електронну оболонку мессбауерівського атома, що призводить до її деформування, та появи, внаслідок такої деформації, внутрішнього ГЕП поблизу ядра. Якщо ж електронна оболонка мессбауерівського атома не заповнена повністю, то ГЕП, створюваний неспареними електронами, в аналогічний спосіб деформує внутрішні заповнені оболонки, індукуючи ГЕП поблизу ядра.

Важливу інформацію можна також отримати з аналізу співвідношення  $k = I_{\pi}/I_{\sigma}$  між інтенсивностями ліній квадрупольного дублета  $\pi$  та  $\sigma$ . Це пов'язано з тим, що імовірність заселення квадрупольно розщеплених підрівнів збудженого стану залежить від кута  $\theta$  між напрямом падіння пучка збуджуючого  $\gamma$ -випромінювання та віссю симетрії кристала (напрямом ГЕП):

$$k(\theta) = \frac{I_{\pi}(\theta)}{I_{\sigma}(\theta)} = \frac{3 + 3 \cdot \cos^2 \theta}{5 - 3 \cdot \cos^2 \theta}. \quad (10.18)$$

Зокрема, якщо напрям падіння  $\gamma$ -квантів збігається з віссю симетрії монокристалічного взірця ( $\theta = 0$ ), то інтенсивність  $\pi$ -переходу втричі вища, ніж  $\sigma$ -переходу. Якщо ж напрям падіння перпендикулярний осі симетрії ( $\theta = 90^\circ$ ), то  $I_{\pi} = 0,6 \cdot I_{\sigma}$ , а для кута  $\theta \approx 55^\circ$  імовірності переходів однакові. Така кутова залежність інтенсивності  $\pi$ - і  $\sigma$ -переходів дозволяє розпізнати відповідні лінії в мессбауерівському спектрі та встановити знак  $e \cdot \varphi_{zz} \cdot Q$ .

У випадку полікристалічного взірця усереднене по сфері значення  $\cos^2 \theta$  становить  $1/3$ , тому обидва переходи мають однакову імовірність ( $k = 1$ ), а лінії дублету – однакову інтенсивність. Якщо ж у спектрах полікристалічних взірців спостерігається деяка асиметричність ліній дублету, то це може свідчити про часткову впорядкованість окремих кристалітів. Ще однією причиною такої асиметрії може бути так званий ефект Гольданського, однак його вплив на асиметрію інтенсивностей зменшується зі зменшенням температури взірця, що можна використати для ідентифікації цього ефекту.

### 10.3.3. Магнітне розщеплення

Мабуть найбільш відомою енергією надтонкої взаємодії є магнітне надтонке розщеплення енергетичних рівнів, яке описується четвертим доданком ряду (10.8) –  $E_M$ . Таке розщеплення виникає внаслідок взаємодії магнітного моменту  $\mu$  атомного ядра з магнітним полем  $\mathbf{H}$  поблизу ядра, створюваним зовнішніми електронами та полями.

Надтонку магнітну взаємодію можна досліджувати за аналогією з надтонкою електростатичною, якщо магнітний момент атомного ядра та ефективне магнітне поле поблизу ядра розглядати як деякі відповідні густини електричних струмів ядра та оточуючих його електронів. Тоді енергію надтонкої магнітної взаємодії  $E_M$  можна розкласти в мультипольний ряд, який у першому наближенні містить дипольний та квадрупольний магнітні

моменти, електростатичними аналогами яких є ізомерний зсув і квадрупольна взаємодія. Однак для більшості практичних застосувань квадрупольною магнітною взаємодією можна знехтувати та розглядати винятково дипольний ядерний магнітний момент.

Як зазначено вище (див. п. 10.3.2), ядро зі спіном  $I$  може мати  $2 \cdot I + 1$  проекцію ядерного моменту кількості руху  $I$  на напрям діючого на нього магнітного поля, які описуються магнітним квантовим числом  $m_I$  ядра та набувають значень:  $-I, -(I - 1), \dots, (I - 1), I$ . Оскільки ядерному моменту  $I$  відповідає пропорційний йому магнітний момент  $\mu = g_I \mu_n \cdot I$ , то проекція вектора  $\mu$  на напрям магнітного поля  $H$  також набуватиме одного з  $2 \cdot I + 1$  значень:

$$\mu_H = g_I \cdot \mu_n \cdot m_I, \quad (10.19)$$

де  $g_I$  – ядерний  $g$ -фактор для ядра зі спіном  $I$ ,  $\mu_n = e \cdot \hbar / (2m_p c)$  – ядерний магнетон,  $m_p$  – маса протона. (Тут слід зауважити, що магнітним моментом ядра вважається його складова, паралельна спіну, оскільки  $\mu$  та  $I$  загалом не паралельні).

Взаємодія ядерного магнітного моменту  $\mu$  з магнітним полем  $H$  поблизу ядра призводить до повного зняття виродженості енергетичного рівня  $E$  та розщеплення його на  $2 \cdot I + 1$  підрівень з енергіями:

$$E + E_M = E + g_I \cdot \mu_n \cdot H \cdot m_I, \quad (10.20)$$

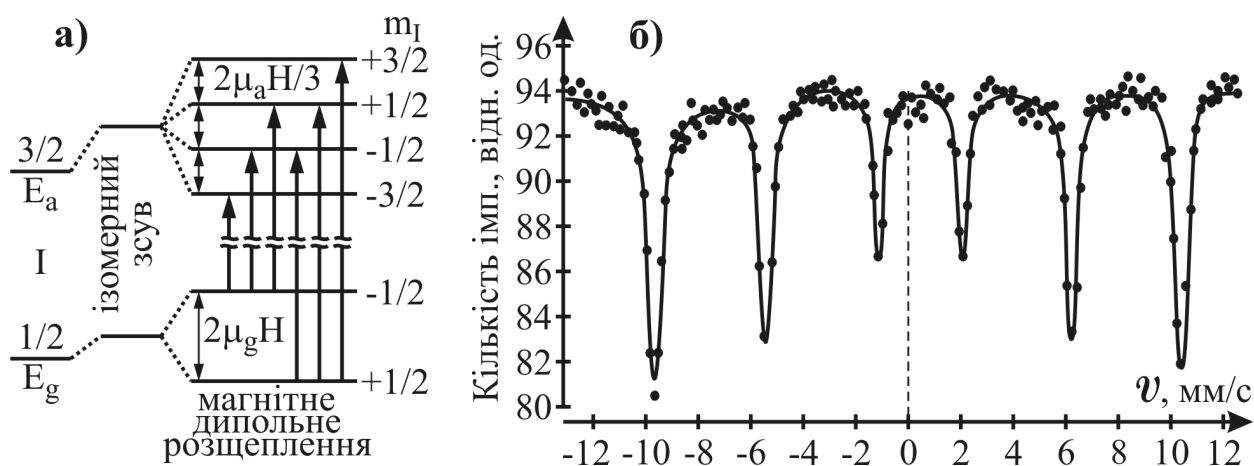
а енергетична відстань між двома сусідніми підрівнями становить  $\Delta E_M = g_I \cdot \mu_n \cdot H = \mu \cdot H / I$ . Таке розщеплення є надзвичайно малим ( $10^{-7} \div 10^{-8}$  eV) і залежить не тільки від величини поля  $H$ , але і від величини ядерного моменту  $\mu$ , який зазвичай прийнято вимірювати в одиницях  $\mu_n$ , тобто в ядерних магнетонах. Зокрема для ядер з нульовим спіном магнітне розщеплення відсутнє, оскільки магнітний момент ядра рівний нулю.

Ядерний момент може набувати як додатних, так і від'ємних значень (уздовж чи протилежно напрямку спіну) і для двох різних енергетичних станів одного і того ж ядра може відрізнитися не тільки величиною, але й знаком, як це має місце, наприклад, для ядер  $^{57}\text{Fe}$  чи  $^{119}\text{Sn}$ . Зокрема для ядра  $^{57}\text{Fe}$  величина ядерного моменту в основному стані ( $I_g = 1/2$ )  $\mu_g \approx 0,091 \cdot \mu_n$ , а у першому збудженому стані ( $I_a = 3/2$ ) –  $\mu_a \approx -0,155 \cdot \mu_n$ . Внаслідок розщеплення отримуємо два підрівні основного стану та чотири підрівні збудженого стану (рис. 10.10, а), енергія яких визначається згідно з (10.20).

Між цими підрівнями можливі тільки такі переходи, які дозволені правилами відбору за магнітним квантовим числом:

$$\Delta m_I = 0, \pm 1. \quad (10.21)$$

Для  $^{57}\text{Fe}$  маємо шість дозволених переходів, яким на мессбауерівському спектрі (рис. 10.10, б) відповідає шість ліній поглинання. Відстань між підрівнями (величина розщеплення рівня) для основного стану становить  $(\Delta E_M)_g = \mu_g H / I_g = 2\mu_g H \approx 0,181 \cdot H$ , що за абсолютною величиною майже вдвічі більше, ніж розщеплення збудженого стану  $(\Delta E_M)_a = \mu_a H / I_a = (2/3) \cdot \mu_a H \approx -0,104 \cdot H$ . Внаслідок цього відстань між лініями мессбауерівського секстету  $^{57}\text{Fe}$  приблизно однакова (точніше  $1 : 1 : 0,75 : 1 : 1$ ), як можна бачити з рис. 10.10, б.



**Рис. 10.10.** а) Схема магнітного розщеплення енергетичних рівнів основного та першого збудженого стану (14,41 кеВ) ізоотопу  $^{57}\text{Fe}$  і дозволених переходів між утвореними підрівнями, б) мессбауерівський спектр  $\text{FeF}_3$  (4 К)

Для  $^{119}\text{Sn}$  в основному стані ( $I = 1/2$ )  $\mu_g \approx -1,046 \cdot \mu_n$ , а у першому збудженому стані ( $I = 3/2$ ) –  $\mu_a \approx 0,633 \cdot \mu_n$ . Оскільки як в основному, так і збудженому станах спіни ядер  $^{119}\text{Sn}$  та  $^{57}\text{Fe}$  збігаються ( $I_g = 1/2$ ,  $I_a = 3/2$ ), а їхні вектори магнітного моменту мають протилежний напрям, то це означає, що схема розщеплення підрівнів енергетичних станів ядер  $^{119}\text{Sn}$  подібна до схеми, показаної на рис. 10.10, а з тією різницею, що знак магнітного квантового числа слід змінити на протилежний. Крім того, величина розщеплення рівня для основного стану ядер  $^{119}\text{Sn}$  становить  $(\Delta E_M)_g \approx -2,092 \cdot H$ , що за абсолютною величиною майже в чотири рази більше, ніж розщеплення збудженого стану  $(\Delta E_M)_a \approx 0,422 \cdot H$ . Тому відстані між лініями мессбауерівського секстету  $^{119}\text{Sn}$  співвідносяться між собою приблизно як 1 : 1 : 3,96 : 1 : 1.

Лінії мессбауерівського секстету прийнято нумерувати в порядку збільшення енергії  $\gamma$ -кванту. Очевидно, що залежно від напрямку ефективного поля на ядрі навіть для одних і тих же ядер ці лінії можуть відповідати різним переходам між підрівнями, наприклад, лінія 1 може бути зумовлена як переходом  $+3/2 \rightarrow +1/2$ , так і переходом  $-3/2 \rightarrow -1/2$ . Тому виникає проблема визначення знака магнітного моменту  $\mu$  ядра та напрямку ефективного магнітного поля  $H$ , подібна до проблеми визначення знаків зміни густини електронного заряду  $\Delta|\Psi(0)|^2$  та ефективних радіусів  $\Delta R = (R_a - R_g)$  у випадку обчислення величини ізомерного зсуву чи знаків квадрупольного моменту  $Q$  та ГЕП ( $\phi_{zz}$ ) у випадку квадрупольного розщеплення.

Як виявилось, ця проблема для магнітного розщеплення має набагато простіше вирішення, оскільки до взірця можна прикласти зовнішнє магнітне поле, яке додатково впливатиме на величину розщеплення, а за величиною зміни цього розщеплення можна встановити напрям ефективного магнітного поля на ядрі. Крім того, знак (і величину) магнітного моменту ядра в основному стані для мессбауерівських ізоотопів можна визначити за допомогою парамагнітного резонансу. У випадку ж квадрупольного розщеплення створити зовнішній градієнт електричного поля практично

неможливо, оскільки для цього необхідні надзвичайно сильні електричні поля, які на сьогодні недоступні.

**Відносна інтенсивність ліній** мессбауерівського секстету також може бути джерелом цінної інформації. Аналіз показує, що імовірність переходів між підрівнями основного та збудженого станів мессбауерівських ядер залежить від величини зміни магнітного квантового числа, від зміни його знака, а також від кута  $\theta$  між напрямками випроміненого  $\gamma$ -кванта та ефективного магнітного поля. Зокрема, в табл. 10.1 зведено кутові залежності ймовірності переходів між станами ядер  $^{57}\text{Fe}$  та  $^{119}\text{Sn}$ .

**Таблиця 10.1.** Відносні ймовірності та їхня кутова залежність для ядерних переходів між магнітно розщепленими підрівнями  $^{57}\text{Fe}$  і  $^{119}\text{Sn}$  (тут нумерація ліній секстету вказана для випадку  $H > 0$ )

Ядерний перехід	$\Delta m_l$	Номер лінії		Загальна відносна імовірність переходу	Кутова залежність
		$^{57}\text{Fe}$	$^{119}\text{Sn}$		
$+3/2 \rightarrow +1/2$	-1	6	1	3	$\frac{9}{4}(1 + \cos^2\theta)$
$-3/2 \rightarrow -1/2$	+1	1	6		
$+1/2 \rightarrow +1/2$	0	5	2	2	$3 \cdot \sin^2\theta$
$-1/2 \rightarrow -1/2$	0	2	5		
$-1/2 \rightarrow +1/2$	+1	4	3	1	$\frac{3}{4}(1 + \cos^2\theta)$
$+1/2 \rightarrow -1/2$	-1	3	4		

Узагальнюючи результати, подані на рис. 10.10 та в табл. 10.1, можемо зробити ряд висновків:

1) переходи  $m_l^* \rightarrow m_l^{**}$  та  $-m_l^* \rightarrow -m_l^{**}$  завжди мають однакову імовірність, тобто інтенсивності першої та шостої, другої та п'ятої, третьої та четвертої ліній мессбауерівського секстету завжди попарно рівні між собою;

2) переходи, для яких  $\Delta m_l = \pm 1$ , мають однакову кутову залежність, тому їхня відносна інтенсивність не залежить від кута  $\theta$ . Це означає, що співвідношення між інтенсивностями першої (шостої) та третьої (четвертої) ліній завжди залишається незмінним (3 : 1), а інтенсивність другої (п'ятої) лінії залежить від кута  $\theta$ ;

3) сума всіх трьох кутових функцій не залежить від кута  $\theta$ , тобто сумарна інтенсивність випромінювання не залежить від кута спостереження.

Для феромагнітної речовини з випадковою орієнтацією окремих доменів відносні усереднені (за кутом  $\theta$ ) інтенсивності ліній співвідносяться між собою як 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3 (середнє значення  $\cos^2\theta = 1/3$ , а середнє  $\sin^2\theta = 2/3$ ). Якщо ж феромагнетик поляризований зовнішнім магнітним полем, що збігається за напрямом із потоком  $\gamma$ -квантів ( $\theta = 0$ ), то співвідношення інтенсивностей має вигляд 3 : 0 : 1 : 1 : 0 : 3 (друга та п'ята лінії відсутні). У випадку, коли феромагнетик намагнічений перпендикулярно потоку  $\gamma$ -квантів ( $\theta = 90^\circ$ ), інтенсивності ліній співвідносяться між собою як 3 : 4 : 1 : 1 : 4 : 3. Нехай  $K = I_{2(5)}/I_{1(6)}$ , тоді  $\theta = \arccos\sqrt{(4 - 3K)/(4 + 3K)}$ , тобто

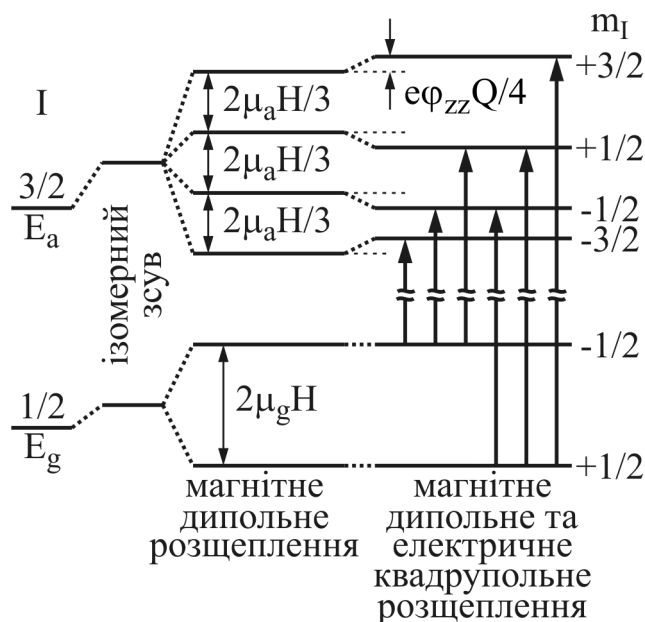
аналіз співвідношень інтенсивностей дозволяє визначити анізотропію магнітних властивостей взірця та отримати інформацію щодо напрямку надтонкого магнітного поля.

**Комбінована взаємодія.** Існує ряд речовин, наприклад магнітно-впорядкованих кристалів з симетрією, нижчою за кубічну, для яких одночасно не рівні нулю ефективне надтонке магнітне поле  $\mu$  та градієнт електричного поля  $\varphi_{zz}$  поблизу ядра. В цьому випадку можуть одночасно спостерігатися як надтонка магнітна дипольна, так і електрична квадрупольна взаємодії.

Загального аналітичного розв'язку відповідного гамільтоніана надтонкої взаємодії не існує, хоча для деяких простих випадків такі розв'язки все ж можна отримати. Наприклад, якщо ГЕП має вісь симетрії (тобто  $\eta = 0$ ), яка розташована під кутом  $\alpha$  до напрямку ефективного магнітного поля, а енергія електричної квадрупольної взаємодії набагато менша магнітної надтонкої взаємодії  $|e \cdot \varphi_{zz} \cdot Q| \ll |\mu H|$ , то енергія комбінованої надтонкої взаємодії описується виразом:

$$E_{MQ} = -g_I \mu_n H m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \cdot \frac{e \varphi_{zz} Q}{4} \cdot \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{2} \times \frac{[3 m_I^2 - I(I+1)]}{I(2I-1)}. \quad (10.22)$$

Для ядра мессбауерівського ізоотопу, яке в основному стані має спин  $1/2$ , а в збудженому –  $3/2$ , така електрична квадрупольна взаємодія проявляється у вигляді невеликого зсуву магнітно розщеплених підрівнів, що призводить до деякого зміщення енергетичного положення відповідних ліній мессбауерівського секстету (рис. 10.11). Величина цього зсуву визначається добутком  $e \cdot \varphi_{zz} \cdot Q \cdot (3 \cos^2 \alpha - 1) / 8$  та залежить від кута  $\alpha$ , який у більшості випадків невідомий. Тому у випадку комбінованої взаємодії не завжди можна визначити абсолютне значення квадрупольного моменту, якщо відсутні відомості щодо напрямку намагніченості відносно осей симетрії твердого тіла.



**Рис. 10.11.** Схема комбінованого магнітного дипольного та електричного квадрупольного розщеплення енергетичних рівнів основного ( $I_g = 1/2$ ) і першого збудженого ( $I_a = 3/2$ ) станів, а також дозволених переходів між утвореними підрівнями ( $\varphi_{zz} \parallel \mathbf{H}$ ;  $\eta = 0$ )

Також дозволених переходів між утвореними підрівнями ( $\varphi_{zz} \parallel \mathbf{H}$ ;  $\eta = 0$ )

Таким чином, на енергетичне положення ліній мессбауерівського секстету одночасно впливають ізомерний зсув  $\delta$ , квадрупольне  $\Delta E$  та магнітне  $\Delta E_M$  розщеплення. Існують досить прості співвідношення

між усіма цими величинами. Якщо позначити положення  $i$ -тої лінії спектру як  $\nu_i$  (мм/с), а нумерування ліній починати з максимальних від'ємних значень швидкості, то можна записати такі очевидні співвідношення:

$$\begin{aligned} \nu_1 &= -a \cdot H + \Delta E'/2 + \delta, & \nu_6 &= a \cdot H + \Delta E'/2 + \delta, \\ \nu_2 &= -b \cdot H - \Delta E'/2 + \delta, & \nu_5 &= b \cdot H - \Delta E'/2 + \delta, \\ \nu_3 &= -c \cdot H - \Delta E'/2 + \delta, & \nu_4 &= c \cdot H - \Delta E'/2 + \delta, \end{aligned} \quad (10.23)$$

де коефіцієнти  $a$ ,  $b$  та  $c$  визначаються згідно зі схемою переходів (рис. 10.11) і залежать від значень ядерного моменту  $\mu_g$  та  $\mu_a$  в основному та у першому збудженому стані відповідно. Зокрема для ядер ізотопу  $^{57}\text{Fe}$   $a = 0,016 \times (\text{мм} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кЕ}^{-1})$ ,  $b = 0,0092 (\text{мм} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кЕ}^{-1})$ ,  $c = 0,0025 (\text{мм} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кЕ}^{-1})$ . Величина  $\Delta E'$  з точністю до множника  $(3 \cdot \cos^2 \alpha - 1)/2$  дорівнює квадрупольному розщепленню рівня  $\Delta E = e \cdot \varphi_{zz} \cdot Q / 2$ . Якщо позначити  $\Delta_{ij} = \nu_i - \nu_j$ , то з (10.23) отримаємо такі співвідношення:

$$\begin{aligned} H &= \frac{\Delta_{16}}{2a} = \frac{\Delta_{25}}{2b} = \frac{\Delta_{34}}{2c}, & \Delta E' &= \frac{\Delta_{12} - \Delta_{56}}{2} = \frac{\Delta_{13} - \Delta_{46}}{2}, \\ \delta &= \frac{2\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_5 + 2\nu_6}{8}. \end{aligned} \quad (10.24)$$

Вище було показано, що якщо магнітне поле  $H$  збігається за напрямом з потоком  $\gamma$ -квантів ( $\theta = 0$ ), то друга та п'ята лінії секстету відсутні. В цьому випадку відповідні співвідношення для  $H$ ,  $\Delta E'$  та  $\delta$  також можна отримати з системи рівнянь (10.23).

Аналіз магнітної надтонкої структури дозволяє також визначити, яким чином формується ефективне (надтонке) магнітне поле на ядрі. Якщо записати всі внески в надтонке магнітне поле в порядку їхнього зменшення, то отримаємо такий ряд:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_F + \mathbf{H}_L + \mathbf{H}_D + \mathbf{H}_d + \mathbf{H}_{\text{cond}} + \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{\text{df}}, \quad (10.25)$$

де  $\mathbf{H}_F$  – контактне поле Фермі,  $\mathbf{H}_L$  – внесок від орбітального руху власних електронів атома (орбітального моменту атома),  $\mathbf{H}_D$  – внесок від магнітних моментів неспарених електронів атома (спіну атома),  $\mathbf{H}_d$  – внесок найближчих до атома магнітних диполів,  $\mathbf{H}_{\text{cond}}$  – внесок електронів провідності,  $\mathbf{H}_0$  – зовнішнє магнітне поле,  $\mathbf{H}_{\text{df}}$  – вплив форми взірця.

Найбільший внесок в ефективне магнітне поле зумовлений контактним полем Фермі  $\mathbf{H}_F$ . Походження цього поля пов'язане з ненульовою імовірністю перебування електронів  $s$ -оболонки поблизу ядра внаслідок їхньої хвильової природи. Іншими словами, хвильова функція цих електронів на ядрі відмінна від нуля. Для атомів, які мають всі спарені  $s$ -електрони, контактне поле Фермі повинно бути відсутнім. Однак, якщо атом має незаповнені магнітні оболонки (метали з атомною оболонкою  $3d$  та рідкісноземельні метали з оболонкою  $4f$ ), то ці неспарені електрони можуть поляризувати  $s$ -електрони. Незважаючи на те, що ефект поляризації не перевищує декількох відсотків, внесок контактного поля Фермі є основним і за величиною може бути рівним магнітному моменту атома (для діелектриків). Для ферромагнітних провідників у контактне поле Фермі значний внесок дають електрони провідності

атома. Зокрема для атомів заліза напрям внеску  $\mathbf{H}_F$  завжди збігається з напрямом сумарного спіну 3d-електронів, протилежний відносно власного магнітного моменту атома та пропорційний йому за величиною. Внесок електронів провідності  $\mathbf{H}_{\text{cond}}$  також зумовлений некомпенсованим спіном 3d-оболонки і зазвичай має напрям, протилежний до  $\mathbf{H}_F$ .

Орбітальне поле  $\mathbf{H}_L$  дає переважний внесок у випадку вільних атомів чи іонів і пов'язане з орбітальним рухом електрона. Воно протилежне за напрямом орбітальному моменту  $L$  електрона, однак збігається за напрямом з його магнітним моментом. Внесок  $\mathbf{H}_D$  фактично зумовлений спіном неспарених електронів, які можна розглядати як точкові диполі, тому це поле також називається дипольним полем. Внесок  $\mathbf{H}_d$  пов'язаний з локалізованими в оточенні мессбауерівського ядра магнітними моментами сусідніх атомів (іонів) і обчислюється підсумовуванням внесків від кожного з них.

Існування названих внесків, які мають як додатний, так і від'ємний знак, у деяких випадках може суттєво ускладнити аналіз експериментально виміряних значень  $\mathbf{H}$ . Крім того, для теоретичної інтерпретації дослідження магнітних надтонких взаємодій у твердих тілах важливо визначити не тільки величину результуючого поля, але і його знак. Для ряду речовин, таких як феро- та феримагнетики, для визначення знака поля  $\mathbf{H}$  можна використувати дослідження його зміни у зовнішньому магнітному полі  $H_0$ . Якщо напруженість зовнішнього магнітного поля достатньо висока, то сумарна намагніченість  $\mathbf{M}$  кристала орієнтується вздовж прикладеного поля  $H_0$ . Атомні електронні моменти можуть мати відносно цього поля дві орієнтації: паралельну та антипаралельну – такі випадки легко розрізнити за допомогою експерименту. Для антиферомагнетиків цей спосіб визначення знака  $\mathbf{H}$  незастосовний, оскільки зовнішнє магнітне поле не призводить до орієнтування електронних магнітних моментів атомів в одному напрямі.

Таким чином, прояви ізомерного зсуву, квадрупольного та магнітного розщеплення завжди свідчать про зв'язок властивостей ядра з властивостями твердого тіла. Оскільки розглянуті вище параметри спектра Мессбауера визначаються здебільшого електронною структурою ядра та впливом його найближчих сусідів, то мессбауерівську спектроскопію можна використовувати для субмікроскопічних локальних досліджень, зокрема транспарентних ПФО (фотооригіналів) для субмікронних ВІС. З її допомогою також можна виявляти локальні дефекти кристалічної структури і вимірювати їхні електронні та магнітні властивості. Крім того, вказану спектроскопію можна застосовувати для ідентифікації різноманітних фаз (кристалічних, впорядкованих, аморфних, магнітних тощо), параметри яких достатньо відрізняються за ізомерним зсувом, квадрупольним розщепленням та внутрішнім магнітним полем. Тут слід ще раз зауважити, що ця спектроскопія застосовна тільки для тих структурних елементів, фаз тощо, які містять атоми мессбауерівського ізотопу, аналогічні з джерелом.

Табл. 10.2 узагальнює мікроскопічні характеристики речовини, якими зумовлені надтонкі взаємодії, а табл. 10.3 – макроскопічні характеристики твердого тіла, які можна отримати з аналізу цих взаємодій.



**Таблиця 10.2.** Параметри мессбауерівського спектра та їхня залежність від мікроскопічних характеристик твердого тіла

Мікроскопічні характеристики:		Взаємодія	Тип спектра
твердого тіла	ядра		
Густина електронів на ядрі $ \Psi(0) ^2$	Середньо-квадратичний радіус ядра $\langle R^2 \rangle$	$\langle R^2 \rangle \cdot  \Psi(0) ^2$	
Гradient електричного поля на ядрі $\varphi_{zz}$	Ядерний квадрупольний момент Q	$\varphi_{zz} Q$	
Напруженість магнітного поля на ядрі H	Ядерний магнітний момент mu	$\mu \cdot H$	

**Таблиця 10.3.** Види надтонких взаємодій та їхній взаємозв'язок з макроскопічними характеристиками твердого тіла

Вимірювані параметри спектра	Макроскопічні характеристики твердого тіла
Ізомерний зсув	Валентність, тип хімічного зв'язку, якісний фазовий аналіз
Квадрупольне розщеплення	Симетрія структури, тип хімічного зв'язку, якісний фазовий аналіз
Магнітне розщеплення	Симетрія структури, вид магнітної впорядкованості, якісний фазовий аналіз
Інтенсивність ліній	Імовірність резонансного випромінювання та поглинання $\gamma$ -квантів, якісний фазовий аналіз
Розширення та деформація ліній	Явище релаксації ґратки, неоднорідності

#### 10.4. Особливості методики реєстрування мессбауерівських спектрів

Реєстрування мессбауерівського спектра полягає у вимірюванні швидкості підрахунку (кількості)  $\gamma$ -квантів (або конверсійних чи Оже-електронів) залежно від швидкості переміщення джерела. Для цього використовують мессбауерівські спектрометри, які зазвичай складаються з системи переміщення джерела, тримача взірця, детектора зі схемою реєстрування спектрів, пристрою відображення та аналізу спектрів на дисплеї. (Принципова схема вимірювання показана на рис. 10.5).

Система переміщення джерела багато в чому подібна до звичайного електродинамічного гучномовця. Вона містить рухоми котушку, що може переміщуватися відносно нерухомого магніту, а величина її зміщення  $\Delta x$  від положення рівноваги прямопропорційна поданій на котушку напрузі. Це означає, що для забезпечення сталої швидкості переміщення жорстко зв'язана-

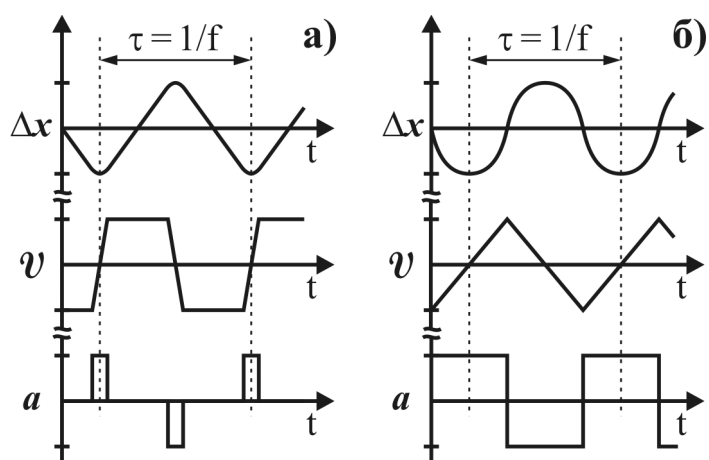
ного з котушкою джерела необхідно, щоби напруга на обмотці приводу лінійно змінювалася в часі. Оскільки зміщення котушки не може перевищувати максимального значення  $\Delta x_{\max}$ , то з метою неперервності вимірювань застосовують зворотно-поступальне переміщення джерела. При цьому швидкість переміщення становить  $v = f \cdot \Delta x_{\max}$ , де  $f$  – частота повторення циклу.

Максимальне значення необхідних доплерівських швидкостей для типових мессбауерівських ядер не перевищує 100 мм/с. Крім того, величина зміщення  $\Delta x$  дещо впливає на інтенсивність випромінювання  $I$ , пропорційну  $(d + \Delta x)^{-1/2}$ , де  $d$  – середня відстань від джерела до взірця. Оскільки відстань  $d$  намагаються зробити якомога меншою для підвищення інтенсивності випромінювання, то також слід забезпечити мінімально можливе значення  $\Delta x_{\max}$ . Це означає, що частота  $f$  повторення циклу переміщення повинна бути якомога вищою.

За характером руху джерела розрізняють два типи спектрометрів: 1) зі сталою швидкістю та 2) зі сталим прискоренням. У спектрометрах першого типу впродовж циклу джерело переміщується поступально зі сталою швидкістю  $v$  до значення  $\Delta x_{\max}$ , а потім у зворотному напрямі також зі сталою швидкістю  $-v$  до значення  $-\Delta x_{\max}$  (рис. 10.12, а). Графік зміни напруги, яка при цьому подається на котушку, має трикутну форму. Таким чином, за один цикл здійснюється вимірювання двох точок мессбауерівського спектра. Для отримання високого відношення сигнал-шум слід накопичувати реєстрований сигнал, тому необхідно забезпечити достатню кількість  $N$  циклів. Якщо мессбауерівський спектр розбити на  $K$  фіксованих точок, то час його реєстрування становитиме  $T = K \cdot N / 2f$ . При цьому слід враховувати, що зміна напрямку переміщення на протилежний не відбувається миттєво, тобто в кожному циклі є так званий "мертвий час", упродовж якого швидкість джерела не є сталою, а реєстрування сигналу – неможливе. В кінцевому підсумку це призводить до збільшення часу реєстрування спектра,

що підвищує імовірність спотворення його форми внаслідок теплового дрейфу приймально-підсилювального обладнання.

У спектрометрах другого типу швидкість переміщення не є сталою, а лінійно змінюється від  $-v_{\max}$  до  $v_{\max}$ . При цьому прискорення джерела упродовж кожної половини циклу є сталим (рис. 10.12, б). Для забезпечення сталого прискорення необхідно, щоби переміщення джерела здійснювалося за параболічним законом, тобто графік залежності переміщення від часу  $t$  являє собою кусково-



**Рис. 10.12.** Миттєві значення зміщення джерела, його швидкості та прискорення в спектрометрах зі сталою швидкістю (а) та сталим прискоренням (б)

параболічну функцію (а не синусоїду). Оскільки в точках "зшиття" парабол ( $\Delta x = 0$ ) забезпечується неперервність руху джерела, то фактично відсутній "мертвий час" циклу. Крім того, практична реалізація параболічного руху набагато простіша, ніж реалізація трикутного (пилкоподібного) руху.

Для реєстрування спектра весь діапазон швидкостей  $\mathcal{V}$  (енергій) розбивають на ряд дискретних піддіапазонів – каналів, запис в які здійснюється відповідно до значення миттєвої швидкості. При цьому адреси пам'яті каналів лінійно змінюються в часі синхронно зі зміною керуючої напруги електромеханічного приводу. Для забезпечення високого відношення сигнал-шум реєстрований сигнал накопичують упродовж багатьох циклів переміщення, причому запис в канали здійснюється двічі за цикл: під час прямого та зворотного переміщення джерела.

Слід вибирати стільки циклів вимірювання, щоби кількість імпульсів на канал забезпечувала достатньо високу статистичну точність. Звичайні вимірювання вимагають точності порядку 1%, якій відповідає необхідна кількість імпульсів на канал у межах  $10^5 \div 10^6$ . Для забезпечення такої точності час реєстрування спектра може становити від декількох годин до декількох діб. Завдяки тому, що накопичення сигналу здійснюється одночасно в усі канали, тепловий дрейф приймально-підсилювального обладнання не призводить до спотворення форми спектра. Останнім часом багатоканальні аналізатори дедалі частіше заміняють мікрокомп'ютерами чи мікроконтролерами.

Для детектування  $\gamma$ -квантів застосовують сцинтиляційні детектори на основі йодиду натрію NaI(Tl), фотопомножувачі, заповнені газом (Ar) пропорційні лічильники, напівпровідникові детектори Si(Li) тощо. Такі детектори здатні не тільки реєструвати  $\gamma$ -квант, але і вимірювати його енергію, тобто сигнал на виході детектора пропорційний енергії поглинутого  $\gamma$ -кванта. Оскільки джерело, крім мессбауерівських  $\gamma$ -квантів, випромінює також широкий набір  $\gamma$ -квантів з іншими енергіями (в тому числі характеристичне рентгенівське випромінювання), то зі всього реєстрованого спектра імпульсів детектора слід виділити тільки ті, що відповідають мессбауерівським переходам. Для цього використовують електронні дискримінатори рівня імпульсів.

Вивчення дуже тонких приповерхневих шарів, наприклад, дослідження процесів корозії поверхні зручно здійснювати в геометрії відбивання (рис. 10.5) і реєструвати при цьому не мессбауерівські  $\gamma$ -кванти, а електрони конверсії. Такі електрони під час переходу з резонансно збудженого стану в звичайний емітуються з більшою імовірністю, ніж мессбауерівські  $\gamma$ -кванти (див. рис. 10.4 для  $^{57}\text{Fe}$ ). Крім того,  $\gamma$ -кванти мають високу проникну здатність і тому несуть інформацію про властивості матеріалу взірця в об'ємі. Незважаючи на те, що конверсійні електрони емітуються атомами поглинача також в усьому об'ємі, внаслідок сильного поглинання речовиною взірця тільки електрони з приповерхневого шару (для KE  $^{57}\text{Fe}$  –  $100 \div 200$  нм) досягають детектора. Саме тому конверсійні електрони зручно використовувати для дослідження приповерхневих шарів взірця. Ще однією перевагою реєстрування спектру конверсійних електронів є достатньо проста конструкція детектора-енергоаналізатора, яка однак передбачає розміщення взірця у

вакуумній камері детектора.

Вище (в п. 10.2) вже розглянуто загальні вимоги до джерел  $\gamma$ -квантів. Додатковою вимогою до джерела є випромінювання ним окремої вузької лінії, тобто таких  $\gamma$ -квантів, енергія яких не зумовлена квадрупольним чи магнітним розщепленням. Тому матеріалом матриці джерела слід вибирати немагнітну речовину з кубічною ґраткою, наприклад, радій, паладій, платину, мідь, хром, а також аустенітну сталь.

Мессбауерівська спектроскопія застосована, якщо існує відповідний ядерний перехід для одного з ізотопів досліджуваного елемента. На тепер ефект Мессбауера спостерігався для 46 елементів. Значний ряд цих елементів містить по декілька ізотопів, однак на практиці використовують тільки невелику їх кількість. Найуживанішим ізотопом є  $^{57}\text{Fe}$ , на який припадає більша частина всіх мессбауерівських досліджень. З подібних металів, що також містять електронну оболонку 3d, слід назвати  $^{61}\text{Ni}$ , однак його рідко використовують, оскільки період піврозпаду ядер його ізотопів становить всього декілька годин. Серед інших матеріалів дуже добре зарекомендували себе  $^{119}\text{Sn}$  і  $^{121}\text{Sb}$ . Крім того, практично всі рідкісноземельні метали завжди мають один або декілька ізотопів, які можуть бути використані для аналогічних досліджень. Серед металів з оболонкою 5d для мессбауерівської спектроскопії придатні  $^{131}\text{Ta}$  і  $^{197}\text{Au}$ . Найлегшим елементом, на якому спостерігався ефект Мессбауера, є  $^{40}\text{K}$ .

Розглянемо тепер деякі особливості використання ізотопу  $^{57}\text{Fe}$ , основні вимоги до взірця та чутливість методу, які безпосередньо залежать від властивостей досліджуваного ізотопу. Якщо взірець використовується в ролі поглинача, то він повинен містити достатню кількість здатних до резонансу ядер ізотопу  $^{57}\text{Fe}$ . Для достатньо товстих поглиначів (більше 50 мкм) нерезонансне поглинання стає доволі суттєвим і призводить до ефекту насичення. Тому оптимальна товщина металевої фольги становить  $15 \div 22$  мкм. Виготовлення взірців здійснюють шляхом механічного чи хімічного стоншення. Для порошкових проб оптимальні розміри наближаються до розміру зерна. Необхідна ширина взірця може становити декілька міліметрів, якщо він розташований поблизу джерела. Якщо ж взірець додатково поміщений у криостат, то його діаметр повинен перевищувати 10 мм.

Межа чутливості методу сильно залежить від типу вимірюваного спектра та взірця. Межа чутливості вимірювання окремої лінії приблизно на порядок вища, ніж у разі вимірювання магнітно розщепленої цієї лінії. За типове значення межі чутливості для роботи з природним залізом можна приймати нижнє значення  $^{57}\text{Fe} \sim 1\%$  (ат). Оскільки кількість мессбауерівського ізотопу  $^{57}\text{Fe}$  в природному залізі менша 2%, то межу чутливості можна підвищити (до  $0,1 \div 0,05\%$ ) використанням заліза, сильно збагаченим цим ізотопом.

Для підвищення чутливості до десятитисячних долей відсотка як джерело можна використовувати досліджуваний взірець  $^{57}\text{Fe}$ , ввівши в нього атоми  $^{57}\text{Co}$  в якості зондових. За таких умов це джерело взаємодіє з поглиначем, спектр поглинання якого містить єдину інтенсивну лінію. Останнім часом для того, щоби мати можливість змінювати зовнішні

параметри (температуру, магнітне поле), часто використовують нерухоме джерело та рухомий поглинач. Сучасні спектрометри укомплектовані також кріостатом і нагрівником для отримання мессбауерівського спектра в широкому температурному діапазоні.

### **10.5. Можливості застосування мессбауерівської спектроскопії в сучасних технологіях матеріалів мікроелектроніки**

Вже було зазначено (пп. 10.3.1 ÷ 10.3.3), що такі параметри мессбауерівського атома, як густина електронного заряду  $e \cdot |\Psi(0)|^2$ , градієнт електричного поля  $\varphi_{zz}$  та напруженість магнітного поля  $H$  поблизу ядра особливо залежать від типу та характеру зв'язків цього атома з оточуючими атомами. Сусідній атом домішки може додатково впливати на поляризацію електронів провідності, змінюючи магнітне поле поблизу мессбауерівського ядра, а за певних обставин також і його магнітний момент. Зокрема в сплавах заліза, що кристалізуються в кубічній ґратці, градієнт електричного поля рівний нулю, однак наявність сусідніх атомів домішки може призводити до появи ненульового градієнта. Оскільки ядро відчуває вплив тільки найближчого оточення, то мессбауерівська спектроскопія порівняно з іншими методами (наприклад, рентгенівською дифракцією) особливо приваблива для дослідження локальних явищ впорядкованості.

Співвідношення (10.13), (10.16) та (10.23) описують положення ліній мессбауерівських спектрів кристалів, всі атоми яких перебувають в ідентичних кристалографічних, хімічних та відповідно електричних і магнітних станах. Однак навіть у повністю впорядкованих кристалах і хімічних сполуках атоми одного і того ж елемента можуть перебувати в різних структурних позиціях, мати різну валентність та будову зовнішніх електронних оболонок.

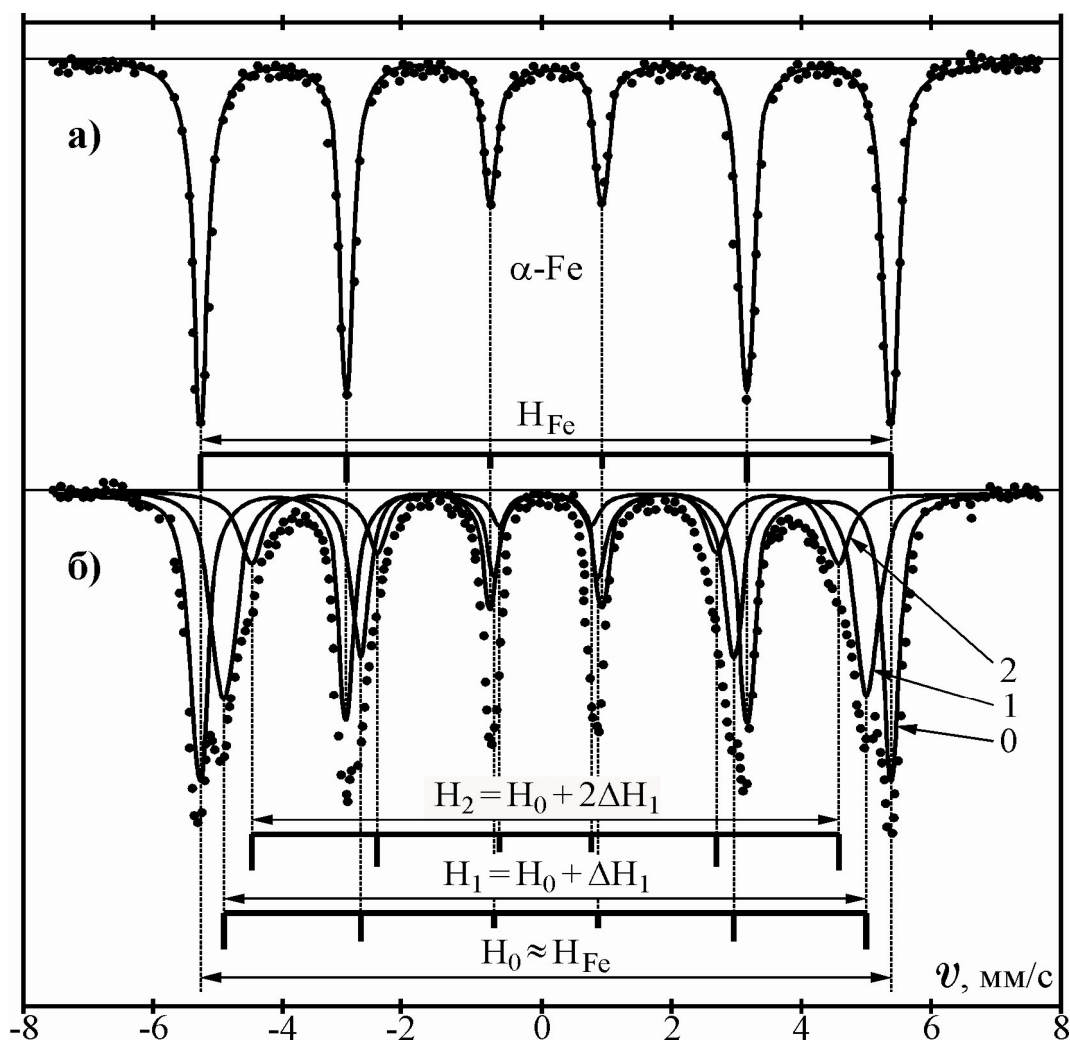
Кількість різноманітних станів атома стрімко зростає у випадку нестехіометричних, а також стехіометричних, однак частково розвпорядкованих фаз. Великою кількістю неідентичних станів атомів характеризуються неупорядковані тверді розчини, здебільшого сплави металів. Резонансні атоми в таких системах можуть перебувати в різноманітних нееквівалентних позиціях. У реальних сплавах спостерігається широкий спектр неоднакових станів резонансних атомів (та їхніх ядер) внаслідок відмінності між різноманітними конфігураціями найближчого оточення цих атомів хімічними елементами та дефектами в околі декількох найближчих координаційних сфер. Висока щільність точкових дефектів, ядер дислокацій, міжфазних меж та меж між зернами може призводити до зміни стану значного числа атомів. Неоднаковими також є стани мессбауерівських ядер у різних фазах сплаву.

Через відмінність ряду параметрів надтонкої взаємодії для резонансних атомів, що перебувають у різних нееквівалентних позиціях в ґратці, мессбауерівські спектри реальних кристалів часто є складною суперпозицією відгуків від великої кількості індивідуально поглинаючих резонансних ядер. Такі спектри містять винятково важливу і здебільшого унікальну інформацію щодо атомної та електронної структури і динаміки атомів кристала.

Теоретичний аналіз показує, що мессбауерівський спектр фактично є

сумою субспектрів, кількість яких визначається кількістю нееквівалентних станів резонансних атомів. Площа під графіком субспектра, тобто його інтегральна інтенсивність (відповідно амплітуда ліній), пропорційна кількості резонансних ядер, які перебувають в одному і тому ж еквівалентному стані в кристалі, а енергетичне положення ліній відповідного субспектра вказує на відмінності надтонких параметрів для кожного з нееквівалентних станів резонансного атома.

Для прикладу на рис. 10.13 показано мессбауерівські спектри чистого заліза та його сплаву (твердого розчину) Fe + 8,25 ат.% Mn, загартованого за температури 820 °С. Мессбауерівський спектр сплаву (рис. 10.13, а) в першому наближенні можна розкласти принаймі на три зееманівські секстети ліній, які подібні до спектра чистого заліза, однак відрізняються значеннями ефективного магнітного поля. Секстет ліній з максимальним значенням поля  $H_0 \approx H_{Fe}$  відповідає атомам заліза, в першій координаційній сфері яких відсутні атоми Mn. Секстети 1 та 2 зі значенням поля  $H_1$  і  $H_2$  належать



**Рис. 10.13.** Мессбауерівські ( $T_{\text{вим}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) спектри чистого заліза (а) та твердого розчину Fe + 8,25 ат.% Mn (б). Секстети 0, 1, 2 відповідають резонансним атомам  $^{57}\text{Fe}$ , в першій координаційній сфері яких міститься 0, 1 та 2 атоми Mn відповідно

атомам  $^{57}\text{Fe}$ , у яких серед найближчих сусідів є 1 чи 2 атоми Mn відповідно.

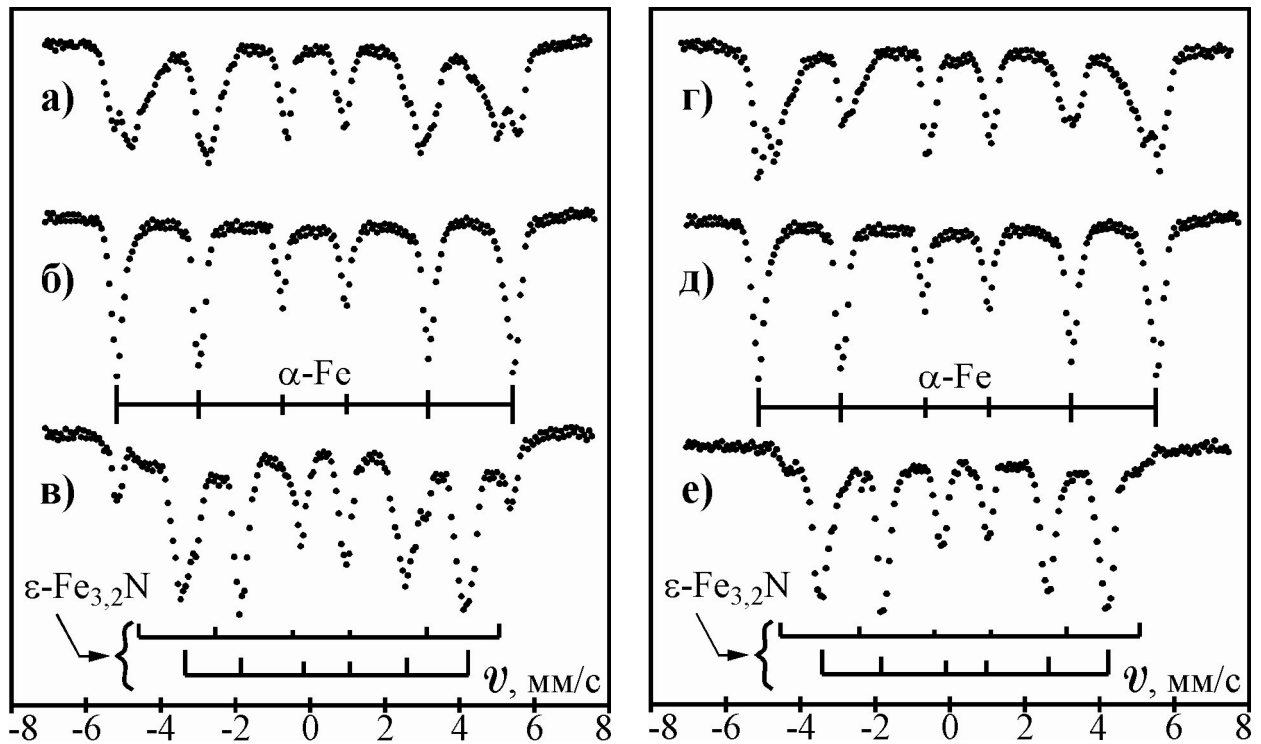
Для розбавлених сплавів виконується правило адитивності внесків, а саме:  $N_1 = N_0 + \Delta N_1$  і  $N_2 = N_0 + 2\Delta N_1$ , загалом  $N_k = N_0 + k\Delta N_1$ , де  $\Delta N_1$  – внесок в ефективне магнітне поле від одного атома марганцю у першій координаційній сфері. Інтенсивності трьох зазначених секстетів ліній пропорційні ймовірностям  $P(k)$  оточення атома Fe різною кількістю  $k = 0, 1, 2, \dots, z$  атомів Mn. (Тут  $z$  – координаційне число для 1-ї координаційної сфери в об'ємноцентрованій кубічній ґратці). Аналогічний вплив атомів домішки спостерігається також для ізомерного зсуву:  $\delta_0 = \delta_{\text{Fe}}$ ,  $\delta_1 = \delta_0 + \Delta\delta_1$ ,  $\delta_2 = \delta_0 + 2\Delta\delta_1$  ( $\delta_k = \delta_0 + k\Delta\delta_1$ ), де  $\Delta\delta_1$  – внесок в ізомерний зсув від атомів домішки у 1-й координаційній сфері. Внески  $\Delta\delta_i$  ( $i$  – номер координаційної сфери) у величинах доплерівської швидкості достатньо малі, відповідно також малий візуально спостережуваний зсув ліній секстетів субспектрів. Математичне опрацювання спектрів дозволяє визначити значення  $\Delta N_i$  і  $\Delta\delta_i$  та оцінити їхні похибки.

У невпорядкованому сплаві ймовірності  $P(k)$  визначаються біноміальним розподілом:  $P(k) = C_z^k c^k (1-c)^{z-k}$ , де  $c$  – концентрація домішки заміщення (для зазначеного сплаву  $c = 0,0825$ ), а  $C_z^k$  – кількість сполучень з  $z$  по  $k$ . Точніша модель дозволяє враховувати слабший вплив 2-ї, 3-ї та вищих координаційних сфер, які не призводять до появи додаткових субспектрів у мессбауерівському спектрі, а проявляються тільки як розширення та додатковий зсув ліній. Таким чином, математичний аналіз мессбауерівських спектрів сплавів дозволяє отримати додаткову інформацію щодо ступеня впорядкованості ґратки, який залежить від співвідношення між компонентами сплаву та умов механічного чи термічного оброблення.

Ще одним напрямом застосування мессбауерівської спектроскопії є вивчення дифузійних процесів, а також утворень і нових фаз, які при цьому виникають. Інформація щодо реакцій між мігруючими атомами, введеними в ґратку Fe, та атомами заміщення може використовуватися для оптимізації таких важливих процесів, як азотування, нітроцементация, борування, які використовують у технології твердосплавних прецизійних штампів для виготовлення вивідних рамок із сплаву Fe-Ni та прес-форм для герметизації ВІС.

Розглянемо результати дослідження дифузії азоту в сплавах заліза з хромом та вуглецем після азотування, яке використовують з метою отримання зносостійкого поверхневого шару. Для експериментів було вибрано три сплави: №1) Fe + 8 ат.% Cr, №2) Fe + 1 ат.% Cr і №3) Fe + 8 ат.% Cr + + 0,4 ат.% C. Взірці сплавів у формі фольги товщиною 20 мкм витримували упродовж 40, 60, 90 та 120 хв в атмосфері азоту за температури 520 °C. Рис. 10.14 демонструє мессбауерівські спектри, отримані за кімнатних температур, для взірців сплавів №1 та №3, не азотованих і азотованих упродовж різного часу (40/60, 120 хв).

Заміщення атомів заліза атомами хрому призводить до розщеплення мессбауерівського спектру  $\alpha\text{-Fe}$  на два секстети, що проявляється помітним роздвоєнням двох зовнішніх ліній (1 та 6) та дещо меншим – двох внутрішніх



**Рис. 10.14.** Мессбауерівські спектри сплавів Fe + 8 ат. % Cr (а, б, в) та Fe + 8 ат.% Cr + 0,4 ат.% С (г, д, е) після азотування упродовж 0 (а, г), 40 (д), 60 (б) і 120 хв (в, е)

(2 та 5). Зовнішні піки розщеплених ліній відповідають  $\alpha$ -Fe, а внутрішні – атомам заліза, в найближчому оточенні яких розташовується один атом хрому. Оскільки імовірність розташування двох атомів хрому в першій координаційній сфері атома заліза є набагато менша, то відповідний внесок у загальний спектр є незначним.

Співвідношення між інтенсивностями піків дублета залежить від вмісту хрому в сплаві, зокрема зі зменшенням вмісту хрому інтенсивність внутрішнього піка дублета знижується. Якщо порівняти внутрішні піки дублетів для взірців зі сплаву №1 та №3 до азотування (а, г), то можна зробити висновок, що наявність вуглецю призводить до зменшення концентрації хрому в матриці заміщення заліза. Причиною цього є утворення карбідів хрому та виведення частини атомів хрому з ґратки заліза.

Після азотування упродовж 60 хв взірця зі сплаву №1 та 40 хв взірця зі сплаву №3 (рис. 10.14, б, д) розщеплення ліній зникає, а мессбауерівський спектр сплаву практично збігається зі спектром  $\alpha$ -Fe. Це означає, що в матриці сплаву вже немає розчиненого хрому, тобто в процесі азотування утворюються нітриди хрому, які не дають внеску в мессбауерівський спектр, а матриця сплаву існує у вигляді чистого  $\alpha$ -Fe.

Після повного зв'язування атомів хрому атомами азоту починається утворення нітридів заліза, про що свідчать спектри сплавів №1 та №3, азотованих упродовж 120 хв (рис. 10.14, в, е). На них одночасно з секстетом  $\alpha$ -Fe появляються ще два секстети, зумовлені  $\epsilon$ -нітридом заліза  $\text{Fe}_3\text{N}$ . Ця



сполука дає два секстети, оскільки атоми Fe в такій фазі можуть займати одне з двох нееквівалентних місць ґратки.

Додаткове легування атомами карбону прискорює зв'язування атомів хрому атомами азоту, оскільки частина атомів хрому вже утворила карбіди. Тому стан  $\alpha$ -Fe для взірців зі сплаву №3 досягається швидше (за 40 хв азотування), а після 120 хв азотування інтенсивність ліній секстету  $\alpha$ -Fe є набагато нижча, ніж у випадку взірців зі сплаву №1. Аналогічні дослідження сплаву №2 (з 1% Cr) дали такі ж результати з тією тільки різницею, що досягнення стану  $\alpha$ -Fe та формування нітриду заліза розпочинається швидше внаслідок меншого вмісту хрому в сплаві.

За результатами аналізу мессбауерівських спектрів можна зробити висновок, що в процесі азотування взірця дифундуючий азот насамперед утворює тонкодисперсні утворення нітриду хрому, після чого відбувається його дифузне тверднення. Далі від краю взірця вглиб починає утворюватися нітрид заліза  $Fe_3N$ , який оточує ці утворення, внаслідок чого формується перехідна зона. Отже, в матриці сплаву хром відіграє роль каталізатора процесу дифузії азоту. Це призводить до підвищення твердості в зоні дифузії завдяки двом процесам: через тверднення дифузного шару під дією нітриду хрому та внаслідок утворення тонкої перехідної зони з нітриду заліза.

У технології ВІС також широко використовують сплави заліза з нікелем, Fe-Ni, які належать до так званих прецизійних сплавів, тобто речовин з заданими фізико-механічними характеристиками. Сплави Fe-Ni (фені) інколи також називаються інварними сплавами або інварами за назвою першого з них – інвару, винайденого Шарлем Едуардом Гійомом (фр. Charles Édouard Guillaume). Про важливість винаходу свідчить той факт, що винахідник був удостоєний Нобелівської премії 1920 року.

Коефіцієнт термічного лінійного розширення (КТЛР,  $\alpha_l$ ) інварів надзвичайно низький і залежить від вмісту нікелю та інших компонентів. Розрізняють такі основні види інварів:

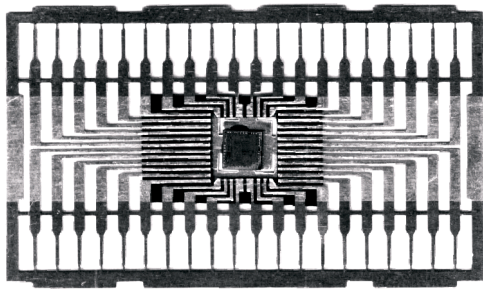
1. 36Н – Invar, власне перший винайдений інвар (Ni – 36 %, Fe – 64 %).  $\alpha_l = 1,2 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$  в діапазоні температур  $-20 \div +100$  °C.

2. 33НК – Inovco (Ni – 33 %, Co – 4,5 %, Fe – решта). Має найнижчий КТЛР –  $\alpha_l = 0,55 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$  в діапазоні температур  $-60 \div +100$  °C.

3. 42Н – NILO (Ni – 42 %, Fe – 58 %). Величина КТЛР ( $\alpha_l \approx 5,3 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$ ) така ж, як і в монокристалічного кремнію, завдяки чому цей сплав широко використовується в мікроелектроніці для виготовлення виводів мікросхем (рамки вивідної, показаної на рис. 10.15).

4. 29НК – Kovar або ж Dilver (Co – 17 %, Ni – 29 %, Fe – решта). КТЛР цього сплаву ( $\alpha_l \approx 5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$ ) узгоджений з КТЛР боросилікатного скла, з якого виготовляють колби ламп розжарювання, електровакуумних приладів, ізолятори металоскляних та металокерамічних корпусів мікросхем, що дозволяє використовувати зазначений сплав для виготовлення електричних виводів через скло.

Крім зазначених сплавів застосовують також ряд інших важливих інварів з концентрацією нікелю  $30 \div 60$  %, зокрема 30НКД, 32НКД, 35НКТ,



**Рис. 10.15.** Рамка вивідна із сплаву 42Н (NiLO) для виготовлення 16-розрядних мікропроцесорів і контролерів серій КР1830 та КР1816

та наукової точок зору. Однією з причин зміни властивостей сплавів зазвичай називають структурно-фазові перетворення, оскільки за кімнатних температур ці сплави метастабільні.

Фазова діаграма в інтервалі температур, значно нижчих температури плавлення, ще не достатньо вивчена. За допомогою рентгенівських, електронно-мікроскопічних, нейтронографічних та мессбауерівських методів було встановлено, що за температур, нижчих 650 К існують фази FeNi та Fe<sub>3</sub>Ni.

Розшарування гомогенного сплаву Fe-Ni на такі фази особливо інтенсивно відбувається за температур 340 ÷ 600 К, якщо взірець попередньо опромінити для прискорення радіаційно-стимульованої дифузії. Внаслідок розшарування утворюються нанорозмірні ділянки об'єму різного фазового складу, межі між якими є стоками для точкових дефектів. При цьому ефективна температура розшарування залежить від дози опромінення та хімічного складу взірця, а індикатором розшарування може слугувати величина питомого електричного опору сплаву. Зокрема для сплаву НЗ6 стрімке зростання опору спостерігається за температур 450 ÷ 600 К. За нижчих температур процес розшарування є незначним внаслідок накопичення вакансійних кластерів, які сприяють рекомбінаційним процесам між фазами. За високих температур цей процес сповільнюється в результаті термічної гомогенізації, а за температур > 840 К сплав стає повністю гомогенним.

Інварні сплави є зручним матеріалом для дослідження радіаційно-індукованих структурно-фазових перетворень внаслідок чутливості інварних властивостей до зміни структури сплаву. Створення високої щільності стоків точкових дефектів можна використовувати для підвищення радіаційної стійкості різних матеріалів завдяки різкому зменшенню міграції дефектів та їхньої концентрації. Це відкриває можливості для створення матеріалів, які набувають радіаційну стійкість внаслідок дії опромінення. З іншого боку, радіаційно-індуковану втрату інварності можна використовувати для модифікації матеріалів з метою надання їм нових властивостей, регулювання КТЛР в готовому виробі тощо.

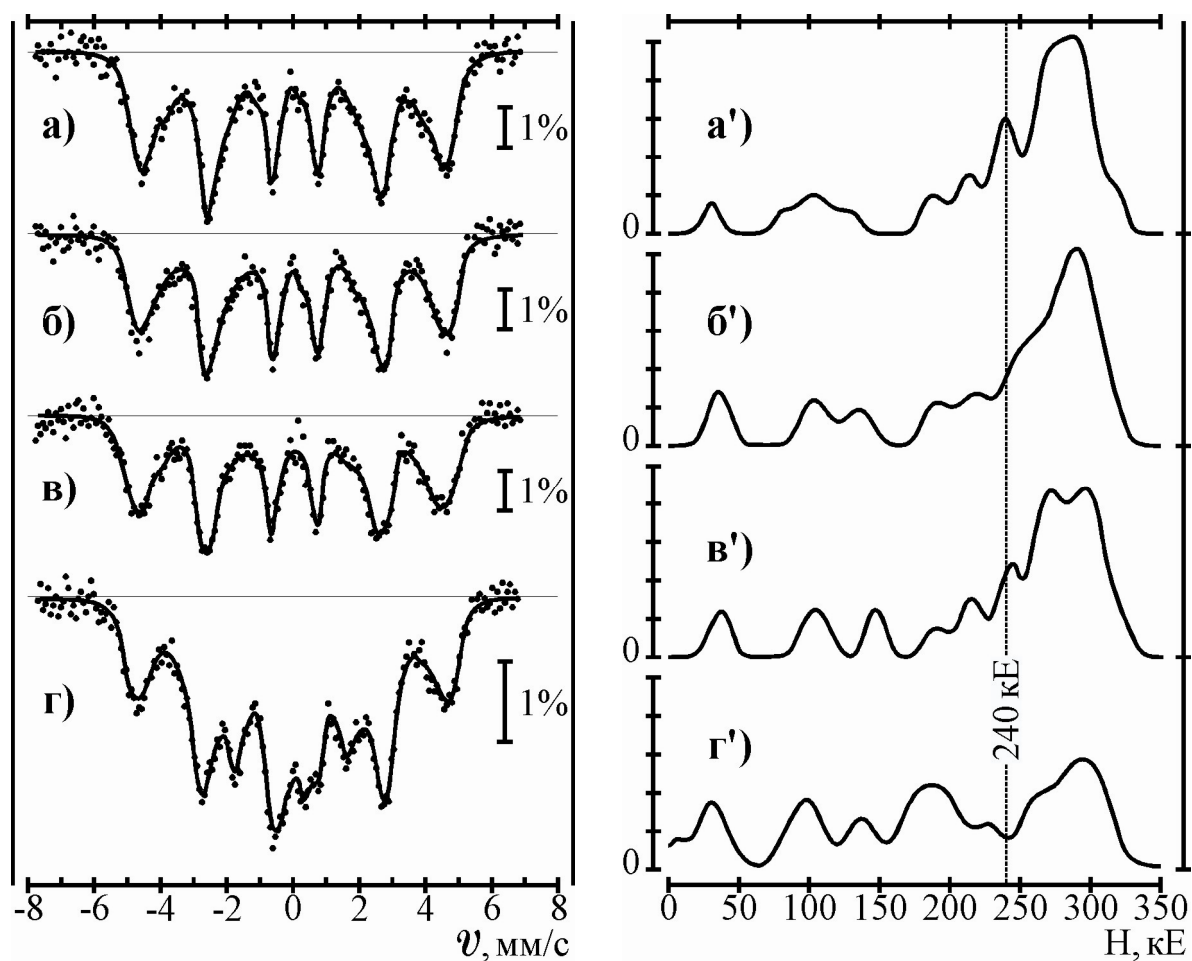
38НКД, 39Н, 42НА-ВИ, 47НД-ВИ, 47НХ, 48НХ, 52Н, 58Н-ВИ. Деякі з залізонікелевих сплавів із кубічною гранецентрованою граткою, наприклад 34НКМ, 40Н, 45Н, 47НК, 50Н, 64Н, 68НМ, 76НХД, 80НХС, 83НФ, належать до магнітном'яких матеріалів, тобто володіють високою магнітною проникністю та низькою коерцитивною силою. Такі матеріали намагнічуються до стану насичення у відносно слабких полях, а після перемагнічування не проявляють залишкової намагніченості.

Проблема стабільності характеристик сплавів Fe-Ni від різних впливів та умови їхньої деградації є важливими з практичної

Розглянемо результати дослідження процесу радіаційно-стимульованого розшарування сплаву з 34,7 ат.% Ni + 0,01 ат.% C, загартованому за 1323 К. Опромінення електронами з енергією 5 MeV і дозою до  $10^{19}$  см<sup>-2</sup> здійснювалось за 573 К. Температура відпалу взірців становила 723 К, після чого вони швидко (100 К/с) охолоджувались.

Метод мессбауерівської спектроскопії дозволяє визначати деталі взаємного розташування атомів компонентів сплаву і відстежувати зміни в їхньому взаємному розташуванні в процесі опромінення і відпалу. Спектр досліджуваного сплаву після загартування (рис. 10.16, а) являє собою секстет з сильно розширеними лініями. Розподіл внутрішніх ефективних полів  $P(H)$  поблизу резонансного ядра (рис. 10.16, а'), розрахований за мессбауерівським спектром, демонструє наявність значної кількості внесків від різноманітних конфігурацій оточення атома заліза, які умовно можна розділити на дві групи:  $0 \div 240$  кЕ та  $240 \div 350$  кЕ. Тут межею між групами вибрано середньозважене значення розподілу для неопроміненого взірця.

Такий поділ обґрунтований тим, що підвищення вмісту нікелю в сплаві від 30 до 50 % призводить до зростання парціального внеску від складових із



**Рис. 10.16.** Мессбауерівські спектри (а - г) та відповідні їм функції розподілу  $P(H)$  (а' - г') взірця сплаву Н35, загартованого за 1323 К (а, а'); після опромінення електронами дозою  $10^{19}$  см<sup>-2</sup> (б, б'); відпаленого після опромінення упродовж 40 хв. (в, в') та 6 год. (г, г') за температури 723 К

вищим значенням поля, тоді як низькопольні внески, навпаки, зменшуються. Враховуючи, що при цьому також збільшується кількість сусідніх атомів нікелю в першій координаційній сфері атома заліза, можна вважати з високим ступенем вірогідності, що розподіл в діапазоні  $0 \div 240$  кЕ відповідає низьконікелевій фазі (з переважанням  $\text{Fe}_3\text{Ni}$ ), а в діапазоні  $240 \div 350$  кЕ – високонікелевій (з переважанням  $\text{FeNi}$ ).

У процесі опромінення досліджуваного сплаву електронами спостерігаються деякі зміни в мессбауерівському спектрі та розподілі внутрішніх ефективних полів  $P(H)$  (рис. 10.16, б, б'), які фактично зводяться до перерозподілу внесків окремо у низькопольній та високопольній ділянках розподілу. При цьому середньозважене значення розподілу залишається незмінним (240 кЕ), як і для неопроміненого взірця. Це свідчить, що мають місце одночасно процеси формування ближнього гомогенного порядку та розшарування сплаву на окремі фази. Додатково встановлено, що зміна питомого електричного опору взірців зростає з дозою опромінення та сягає 25 % для дози  $10^{19}$  см<sup>-2</sup>. Одночасно також зростає величина КТЛР від  $10^{-6}$  до  $6 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>, тобто фактично в 6 разів.

Відпал опроміненого зразка призводить до суттєвої зміни мессбауерівського спектру та розподілу  $P(H)$ , що особливо помітно після 6-годинного відпалу (рис. 10.16, в, в'). В низькопольній ділянці розподілу  $P(H)$  появляється компонента з парціальним внеском  $\approx 20\%$  в інтервалі  $180 \div 190$  кЕ, якій відповідає сплав, що містить 32 % Ni. Одночасно появляється також парамагнітна компонента з полем  $H \approx 0$ , що додатково свідчить на користь розшарування. У високопольній ділянці смуга з максимальним значенням поля  $H$  зміщується в бік більших значень (до  $\approx 300$  кЕ), тоді як парціальний внесок від неї зменшується. Така зміна в розподілі свідчить про ближнє впорядкування, якій відповідає надструктура  $\text{FeNi}$ . Крім того, в результаті відпалу (723 К) значення питомого опору та КТЛР відновлюються тільки частково, що може свідчити про їхню залежність від величини розшарування сплаву.

Таким чином, опромінення інварного сплаву електронами призводить до розшарування твердого розчину з утворенням низьконікелевої ( $\approx 32\%$ ) та високонікелевої ( $37 \div 38\%$ ) фаз одночасно з накопиченням двовимірних вакансійних дефектів. Відпал за температури 723 К упродовж 6 год. дозволяє усунути ці дефекти з одночасним збереженням практично без змін розшарування твердого розчину, яке можна контролювати шляхом вимірювання зміни питомого опору сплаву або його КТЛР.

Розглянуті вище приклади демонструють головним чином метод якісного фазового аналізу, тобто ідентифікації залізвмісних фаз у сплавах за їхніми мессбауерівськими спектрами. Однак, якщо відносно інтенсивність (площу) спектра фази вважати мірою вмісту заліза в цій фазі, то мессбауерівську спектроскопію можна використовувати також для кількісного фазового аналізу. Для успішного здійснення такого аналізу необхідно знати вміст заліза в фазі, що можна контролювати, наприклад, за допомогою контрольованої іонної імплантації заліза.

## 10.6. Технологія формування феромагнітних транспарентних шарів за допомогою багатозарядної іонної імплантації

Останнім часом для формування елементів структур ВІС широко застосовують метод іонної імплантації, який порівняно з іншими методами має ряд переваг, а саме:

– дозволяє отримувати шари високої елементної чистоти (до ізотопного складу);

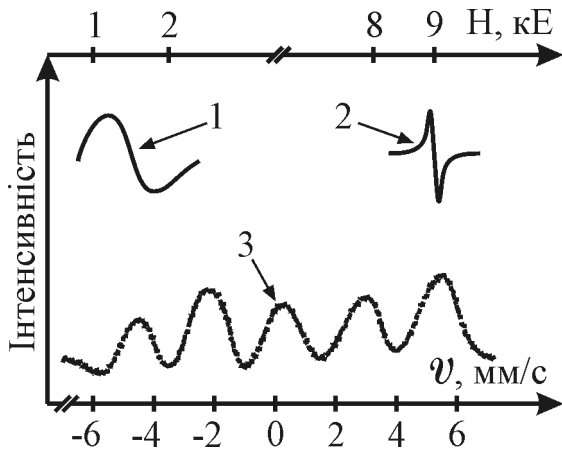
– завдяки контролю дози та енергії іонів дає можливість формувати на певній глибині захищені шари заданого профілю, які відрізняються високою адгезією, механічною та хімічною стійкістю;

– дозволяє синтезувати сполуки, які неможливо отримати в інший спосіб.

Дослідження, проведені на ВО "Родон" упродовж 1990 ÷ 2000 років показали, що імплантація як одно-, так і двозарядних іонів заліза ( $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ) в кремній чи діелектричні шари (фосфоросилікати, борофосфоросилікатне скло (БФСС), діоксид та нітрид кремнію) дозволяє отримувати в них шари феросиліцидів і надпарамагнітних шарів. За допомогою імплантації іонів заліза в шари БФСС можна сформувати на заданій глибині шар із частинок  $\alpha$ -Fe, які мають феромагнітні властивості. Це дає можливість використовувати багатозарядну імплантацію для отримання металевих магнітних і немагнітних плівок, які, як було зазначено в п. 10.5, мають практичне значення в субмікронній технології ВІС. Зокрема багатозарядну іонну імплантацію можна використовувати для формування феромагнітних транспарентних шарів та проміжних фотооригіналів проекційної літографії суб- та наноструктур ВІС.

В цьому підрозділі подано результати експериментальних досліджень магнітних і магнітооптичних властивостей шарів  $\alpha$ -Fe, отриманих імплантацією іонів  $\text{Fe}^+$  та  $\text{Fe}^{++}$  в склоподібний діоксид кремнію, фосфоросилікатне скло чи БФСС. Такий вибір мішені зумовлений широким використанням зазначених матеріалів у технології формування субмікронних елементів ВІС.

Мішенями слугували взірці плавленого кварцу марки КВ та оптичного скла К-8 у вигляді полірованих з обох боків плоскопаралельних пластин розміром  $25 \times 25 \times 0,3$  мм. Імплантацію взірців іонами  $\text{Fe}^+$  та  $\text{Fe}^{++}$  з енергією 40 і 150 кеВ, густиною іонного струму  $6 \cdot 10^{12} \div 9 \cdot 10^{13}$  іон/( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ) та дозою опромінення  $6 \cdot 10^{16} \div 5 \cdot 10^{17}$   $\text{см}^{-2}$  здійснювали на промисловому устаткуванні "Днепр-30". Поверхню скла після опромінювання чи плазмохімічного травлення досліджували за допомогою інтерферометра МІІ-11. Спектри феромагнітного резонансу вимірювали на частотах 9,5 і 55 ГГц за кімнатних температур спектрометрами Varian E-12 та ERS-230. Для дослідження структури сформованих взірців використовували мессбауерівський спектрометр NP-255 та рентгенівський дифрактометр УРС-2,0 з напруженістю магнітних полів до 5,5 кЕ. Вимірювання глибини проникнення іонів  $\text{Fe}^+$  та  $\text{Fe}^{++}$  здійснювали плазмохімічним травленням опроміненого скла за допомогою сфокусованого імпульсного випромінювання лазера ЛГІ-21 (337 нм) з густиною потужності  $5 \cdot 10^7$  Вт/ $\text{см}^2$ . Для дослідження магнітооптичних властивостей застосовували магнітометр на основі ефекту Керра.



**Рис. 10.17.** 1, 2) Спектр феромагнітного резонансу плівки БФСС, імплантованої іонами  $\text{Fe}^{++}$  з дозою  $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  ( $E = 40 \text{ кеВ}$ ). Магнітне поле  $\vec{H}_0$  паралельне (1) або перпендикулярне (2) площині плівки. 3) Мессбауерівський спектр цієї ж плівки у конверсійних електронах

Було виявлено, що імплантований шар має високий  $((2 \div 3) \cdot 10^5 \text{ см}^{-1})$  коефіцієнт оптичного поглинання в ультрафіолетовому та видимому діапазонах спектра, тоді як БФСС та діоксид кремнію в цих діапазонах спектра практично не поглинають, тому внаслідок лазерного опромінювання випаровується тільки імплантований шар. Пошарове травлення взірців здійснювали до моменту зникнення в спектрах оптичного поглинання смуги, зумовленої багатозарядною імплантацією  $\text{Fe}^{++}$ . Далі за допомогою інтерферометра МІІ-11 вимірювали глибину рельєфу, утвореного дією лазера, яка становила  $\approx 56 \text{ нм}$  для енергії імплантації  $40 \text{ кеВ}$  та  $\approx 158 \text{ нм}$  для енергії  $150 \text{ кеВ}$ .

Дослідження БФСС, імплантованого двозарядними іонами  $\text{Fe}^{++}$ , методом мессбауерівської спектроскопії показало, що вже за доз  $1 \cdot 10^{17} \div 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  в спектрі конверсійних електронів (рис. 10.17) поруч із сигналами, типовими для іонів  $\text{Fe}^{++}$ , спостерігаються лінії магнітної надтонкої структури зі значенням ефективного магнітного поля поблизу ядра  $H_{\text{еф}} = 330 \text{ кеВ}$ , характерним для металевого  $\alpha\text{-Fe}$ . Співвідношення інтенсивностей ліній свідчить, що вектор намагніченості паралельний площині плівки скла та що більша частина атомів заліза утворює металеву  $\alpha$ -фазу. Деяке збільшення ширини лінії зумовлене дефектністю самої плівки БФСС. Рентгеноструктурний аналіз підтвердив утворення в імплантованому шарі полікристалічної фази  $\alpha\text{-Fe}$ .

Для вивчення магнітних властивостей феромагнітних плівок імплантованого заліза використовували ефект Керра та явище феромагнітного резонансу. В першому випадку інтенсивність лінійного поляризованого світла, відбитого від феромагнітного імплантованого шару  $\alpha\text{-Fe}$ , залежить від намагніченості за умови, що вектор поляризації променя паралельний площині його падіння та перпендикулярний вектору намагніченості. В такий спосіб можна досліджувати зміну індукції магнітного шару (імплантованого залізом) від дії зовнішнього магнітного поля. Дослідження показали, що вже за доз опромінення понад  $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  імплантований шар  $\alpha\text{-Fe}$  стає феромагнітним і має залишкову магнітну індукцію  $B_r$ . Залежності коерцитивної сили  $H_c$  та відношення залишкової індукції магнітного шару до індукції насичення  $B_s$  від дози імплантованих іонів  $\text{Fe}^{++}$  демонструє рис. 10.18. Із залежностей видно, що в інтервалі доз  $(0,8 \div 3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  коерцитивна сила  $H_c$  зростає від нуля до  $480 \text{ Е}$ , що ймовірно зумовлено збільшенням долі

ферромагнітної фази  $\alpha$ -Fe порівняно з парамагнітною. При цьому величина відношення  $B_r/B_s$  наближається до 0,56.

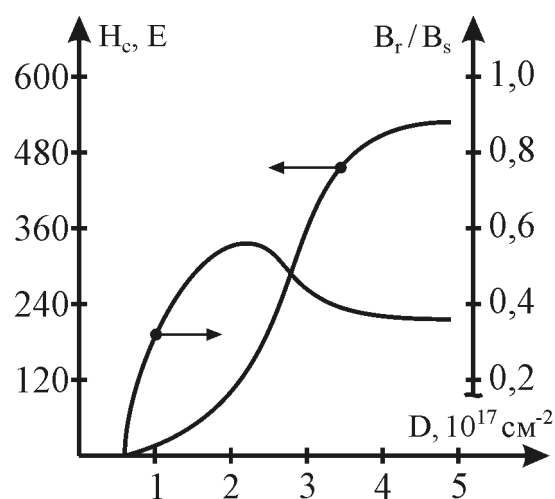
Одночасно з вимірюванням статичних магнітних параметрів імпантованого в шар БФСС заліза також проведено дослідження цих шарів методом високочастотного ферромагнітного резонансу (ФМР). Тут було враховано, що для ферромагнітної металевієї плівки  $\alpha$ -Fe, яка перебуває в зовнішньому магнітному полі  $\vec{H}_0$ , положення резонансної лінії НВЧ поля залежить від орієнтування площини плівки відносно напруженості магнітного поля  $\vec{H}_0$ . Причиною цього є різна величина розмагнічуючого чинника вздовж площини плівки та перпендикулярно до неї. Крім того, положення лінії ФМР залежить від значення напруженості ефективного поля, яке визначається магнітно-кристалічною анізотропією самого шару.

Аналіз спектра ФМР, отриманий за умови паралельної чи перпендикулярної орієнтацій площини плівки БФСС в магнітному полі  $\vec{H}_0$  (рис. 10.17), дозволяє зробити висновок, що полікристали імпантованого шару  $\alpha$ -Fe мають сплюснену плоску форму і у випадку зростання дози імпантациї підвищують зернистість переважно в площині плівки (паралельно). Розмір зерен таких шарів  $\alpha$ -Fe становить  $35 \div 98$  нм.

Слід зауважити також, що для забезпечення високої адгезії як до кварцового, так і оптичного скла К-8 використовували БФСС товщиною  $0,25 \div 0,3$  мкм, сформоване за допомогою реактора пониженого тиску "Ізотрон-3" ( $T = 280$  °С), з якого зазвичай формують міжшарову ізоляцію багаторівневих структур ВІС.

Подальші дослідження показали, що після температурного відпалу імпантованої структури на склі К-8 в атмосфері кисню ( $T = 650$  °С,  $t = 2$  год.) такий ефект намагнічування зникає, а утворений заглиблений у скло шар оксиду заліза  $Fe_2O_3$  можна використовувати для формування топології шарів структур ВІС або ж транспарентних субмікронних проміжних фотооригіналів (ПФО) без захисних просвітлюючих плівок.

Таким чином, принципова відмінність багатозарядної імпантациї іонів заліза від інших способів отримання металевих плівок полягає в тому, що формування дрібнозернистого шару  $\alpha$ -Fe відбувається безпосередньо в об'ємі БФСС на глибині від  $60 \div 100$  нм (для енергій іонів  $40 \div 150$  кеВ). Такий шар захищений від зовнішніх впливів шарами скла чи оксиду (БФСС чи  $SiO_2$ ), які одночасно також є просвітлюючими. Дійсно, після оброблення взірців,



**Рис. 10.18.** Залежність коерцитивної сили  $H_c$  та відношення залишкової індукції до індукції насичення магнітних плівок від дози імпантованих іонів  $Fe^{++}$

опромінених дозою меншою  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ , 2%-вим розчином сірчаної кислоти, в якому легко розчиняється металеве залізо, не виявлено жодних змін ні в спектрах ФМР, ні в спектрах оптичного поглинання. Товщина захисного шару, виміряна за допомогою мікроскопа МІІ-11 шляхом пошарового травлення в 0,1%-ому водному розчині плавикової кислоти, становила 20 нм для  $E = 40 \text{ кеВ}$  і 80 нм для  $E = 150 \text{ кеВ}$ .

Після видалення захисного шару металеве залізо з імплантованого шару легко стравлюється за допомогою розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для доз понад  $10^{17} \text{ см}^{-2}$  стійкість імплантованого залізом скла до травника на основі сірчаної кислоти поступово знижується. Більше того, для доз більших  $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  спостерігається набухання імплантованого шару заліза. Величина сходинок при цьому становила  $60 \div 70 \text{ нм}$ .

Наведені експериментальні результати дослідження з використанням мессбауерівської спектроскопії свідчать про те, що внаслідок багатозарядної імплантації іонів  $\text{Fe}^{++}$  в скло ( $\text{SiO}_2$  чи БФСС) утворюється захований дрібнозернистий металевий шар  $\alpha\text{-Fe}$ . У разі доз імплантації  $8 \cdot 10^{16} \div 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  утворений металевий шар  $\alpha\text{-Fe}$  має феромагнітне впорядкування з коерцитивною силою  $H_c$ , величина якої може змінюватись у межах  $200 \div 480 \text{ Е}$ .

Якщо таку заховану феромагнітну плівку заліза окисувати в сухому кисні шляхом температурного відпалу за  $T > 650 \text{ }^\circ\text{C}$  упродовж 2 год. (наприклад в реакторі устаткування "Ізотрон-3"), то залізо окиснюється до оксиду заліза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а захований металевий шар заліза стає діелектричним та транспарентним і в ньому можна формувати топологію функціональних шарів структур інтегральних схем, тобто формувати транспарентні ПФО для літографічних процесів контактної чи проекційної літографії.

Крім того, за допомогою багатозарядної імплантації інших іонів групи  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  та їхніх комбінацій можна формувати заховані шари з широким спектром як магнітних, так і оптичних властивостей. Завдяки цьому метод багатозарядної імплантації є також надзвичайно перспективним для локального формування в міжшаровій ізоляції структур ВІС магнітних елементів пам'яті.

Таким чином, основним напрямом застосування мессбауерівської спектроскопії в технології ВІС є дослідження залежності параметрів і характеристик технологічних матеріалів від їхнього елементного або фазового складу та різноманітних впливів, таких як опромінення, температурний відпал чи механічна дія. Тут надзвичайно важливими є питання локального аналізу сплавів  $\text{Fe-Ni}$ , зокрема сплаву 42Н (NІLO), який використовують для виготовлення багатовивідних ( $> 40$  виводів) рамок, плакованих золотом або алюмінієм, а також питання діагностування якості та зносостійкості феромагнітних транспарентних фотошаблонів для літографічного процесу формування структур ВІС.



## **Розділ 11. ТЕСТОВИЙ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИЙ КОНТРОЛЬ СТРУКТУР ВІС**

Підвищення ступеня інтеграції ВІС вимагає вдосконалення технології формування суб- та наномікронних структур, її операційного моделювання та автоматизованого контролю електрофізичних параметрів для визначення конструкторсько-технологічних обмежень (КТО) проектних норм. Такі завдання в комплексі можна успішно вирішувати за допомогою методів тестового електрофізичного контролю.

Тестовий контроль (ТК) передбачає використання тестових структур (ТС), які являють собою сукупність певним чином спроектованих і з'єднаних між собою компонентів інтегральних схем – резисторів, конденсаторів, транзисторів, провідників тощо. ТС виготовляють одночасно з реальними інтегральними ВІС на спільній пластині за єдиним технологічним процесом і використовують для контролю похибок формування геометричних розмірів, фізичних параметрів, а також характеристик дефектності фізичної структури реальної ВІС.

Широке застосування ТС для контролю якості виготовлення ВІС зумовлено груповим характером оброблення ВІС на всіх етапах технологічного процесу. Внаслідок цього похибки геометричних розмірів чи параметрів функціональних шарів на елементах ТС і реальної ВІС, виготовлених в єдиному циклі (в партії на підкладці або в груповій партії), сильно корелюють між собою. Це також дозволяє використовувати ТС для контролю дотримання конструкторсько-технологічних вимог до проведення операцій технологічного процесу.

Параметри ТС вимірюють, зазвичай, за допомогою автоматизованих систем, а для опрацювання результатів вимірювань використовують статистичні методи. Статистичний підхід дозволяє застосувати ТС, які складаються із сукупності елементів, що не входять до складу реальних ВІС, а призначені винятково для отримання інформації, за допомогою якої здійснюють розрахунок характеристик якості технологічного процесу або критерію придатності реальних ВІС, розташованих на тій же підкладці.

В цьому розділі розглянуто основні типи ТС та особливості їх застосування, методи моделювання, опрацювання й аналізу результатів ТК, які використовують для оптимізації технологічних процесів формування структур ВІС.

### **11.1. Застосування тестових структур для контролю технологічного процесу**

Контроль на основі ТС можна використовувати на всіх етапах створення ВІС (проектування елементної бази та технологічних маршрутів, відпрацювання технологічних режимів і операцій, оцінювання параметрів ВІС, організація операційного ТК, встановлення кореляційних зв'язків, аналіз стійкості технологічного процесу, прогнозування надійності тощо). Можна виділити п'ять основних завдань (табл. 11.1), які вирішують за допомогою ТК. Крім того, в табл. 11.1 також подано призначення ТС, які використовують для

отримання та опрацювання статистичних даних на етапах проектування, розроблення та виготовлення ВІС.

**Таблиця 11.1.** Основні завдання тестового контролю

№ п/п.	Етапи ТК	Призначення ТС, їхні характеристики, параметри	Примітка
1	2	3	4
1.	Проектування топології великих інтегральних схем	<ul style="list-style-type: none"> <li>– визначення електрофізичних параметрів матеріалу та елементів ВІС;</li> <li>– визначення проектних норм на електричні та топологічні параметри елементів ВІС;</li> <li>– вибір схемотехнічних рішень фрагментів ВІС;</li> <li>– встановлення КТО і допусків;</li> <li>– моделювання та дослідження окремих фізичних ефектів у структурах;</li> <li>– логічне проектування та моделювання ВІС;</li> <li>– визначення меж масштабування елементів структур ВІС.</li> </ul>	використовують пакет програм TCAD, PCAD, PSPICE, CADENCE, OTTO
2.	Проектування технологічного маршруту формування структур ВІС	<ul style="list-style-type: none"> <li>– визначення електрофізичних параметрів ТС;</li> <li>– відпрацювання режимів окремих ТО;</li> <li>– визначення оптимальних конструкторсько-технологічних норм;</li> <li>– аналіз основних дефектів ТС;</li> <li>– оцінювання відтворюваності та стабільності технологічного процесу формування структур і окремих операцій;</li> <li>– встановлення граничних можливостей технологічного процесу формування структур;</li> <li>– встановлення критеріїв вибору ТС і проектування тестового модуля для фотошаблонів.</li> </ul>	використовують статистичні методи
3.	Автоматизований статистичний контроль технологічного процесу з використанням тестерів	<ul style="list-style-type: none"> <li>– контроль технологічних проектних норм;</li> <li>– післяопераційний контроль ТО та критерії їх виконання;</li> <li>– оцінювання характеристик роботи обладнання та операторів;</li> <li>– прогнозування виходу придатних структур і надійності за характеристиками ТК;</li> <li>– аналіз ТО та умов формування структур;</li> <li>– співставлення виходу придатних структур ВІС з розподілом параметрів ТС;</li> <li>– статистичне опрацювання параметрів (закон розподілу, дисперсія, середнє значення тощо);</li> <li>– побудова графіків, гістограм, таблиць, кореляційних діаграм.</li> </ul>	використовують програму тестера

Продовження таблиці 11.1.

1	2	3	4
4.	Статистичний аналіз і регулювання технологічного процесу формування структур	<ul style="list-style-type: none"> <li>– встановлення кореляційних зв'язків параметрів ТС з характеристиками режимів ТО і виходом придатних структур;</li> <li>– визначення захованих механізмів формування сукупності вимірюваних параметрів;</li> <li>– дослідження групи параметрів ТС зі стійкими статистичними зв'язками (кореляційні плеяди);</li> <li>– побудова регресивних моделей зв'язку параметрів ТС з вихідними параметрами ВІС;</li> <li>– графічне подання статистичної інформації, її динаміки в часі та динамічного діапазону;</li> <li>– аналіз і прийняття рішень щодо корегування та керування технологічним процесом формування структур ВІС;</li> <li>– аналіз і прийняття рішень щодо статистичного регулювання технологічного процесу для забезпечення як виходу придатних структур, так і їхньої надійності.</li> </ul>	використовують програму тестера
5.	Оцінювання надійності структур ВІС та дослідження механізмів післяопераційних відмов у технологічному маршруті	<ul style="list-style-type: none"> <li>– дослідження, аналіз відмов, встановлення механізмів утворення дефектів ТС;</li> <li>– співставлення всіх даних щодо параметрів ТС на різних операціях технологічного маршруту;</li> <li>– побудова кругових діаграм розподілу основних видів дефектів;</li> <li>– визначення переважаючих дефектів на пластинах з мінімальним та максимальним виходом придатних структур;</li> <li>– прискорення випробувань на надійність і встановлення головних прискорюючих чинників;</li> <li>– розроблення експресних методів оцінювання надійності;</li> <li>– побудова статистичних моделей механізмів післяопераційних відмов;</li> <li>– визначення вихідного приймального контролю за параметрами ТС;</li> <li>– оцінювання впливу конструктивних, схематичних рішень на показники надійності;</li> <li>– прогнозування надійності структур ВІС на основі ТС і встановлення часових критеріїв.</li> </ul>	використовують аналітичні фізико-хімічні методи аналізу

На етапі топологічного проектування слід обґрунтувати норми та допуски на розміри елементів, міжелементні відстані, точність суміщення топологічних шарів, розміщення елементів та їхню взаємну орієнтацію, оптимальний маршрут формування топології структури ВІС з режимами технологічних операцій.

Для схемотехнічного моделювання необхідно мати початкові дані для розрахунку характеристик приладів і вузлів схеми та їхнього узгодження. Ця інформація може бути отримана шляхом вимірювання характеристик і параметрів ТС, виготовлених за єдиним маршрутом з використанням літографії та технологічних процесів, які використовують для формування функціональної схеми (ФС) ВІС. У процесі моделювання топологічних елементів та приладних структур результати контролю параметрів ТС використовують для встановлення технологічних і схемотехнічних зв'язків між відхиленнями електрофізичних параметрів структури від заданих та зміною режимів технологічних операцій (ТО) з метою прогнозування виходу придатних елементів та їхньої надійності.

Результати, отримані шляхом контролю параметрів ТС на етапі проектування, дозволяють відкоригувати проектні норми КТО, уточнити технологічний маршрут формування структури, оцінити необхідні характеристики та параметри спеціального технологічного обладнання. На етапі проектування технологічного маршруту використовують ТС, які дозволяють контролювати параметри технологічних шарів, оцінювати стабільність роботи технологічного обладнання та здійснювати аналіз надійності ще на стадії формування структур ВІС. На цьому етапі необхідним є набір статистичних даних щодо відтворюваності параметрів ТС та розподілу дефектів ТС для оцінювання впливу технологічних чинників на придатність вузлів ВІС. У міру накопичення статистичної інформації та збільшення ступеня технологічності визначається обсяг контролю, його періодичність, а також встановлюються оптимальні значення параметрів ТС, за яких досягається максимальний вихід придатних структур та їхня найвища надійність.

Для формування вибірки великого обсягу насамперед доцільно використовувати пластини, які містять тільки ТС, а вже потім пластини зі структурами ВІС і ТС в єдиному фотолітографічному модулі. За такого підходу забезпечується обсяг інформації, який дозволяє оптимізувати номенклатуру та вилучити малоінформативні елементи ТС. Такі завдання можуть бути вирішені методом факторного планування експерименту; при цьому рівень налаштування та точність виконання ТО встановлюється за електрофізичними параметрами елементів ТС, а інтегральні показники якості технологічного процесу (ТП) – за виходом придатних структур. Проектування ТП закінчується вибором таких елементів та параметрів ТС, дотримання яких у визначених межах забезпечує стабільну відтворюваність ТО.

На етапі статистичного контролю та аналізу ТП здійснюють опрацювання міжопераційного статистичного причинного аналізу взаємозв'язків досліджуваних параметрів ТС і структур ВІС за умов низького, середнього та високого виходу придатних структур. Параметри ТС повинні характери-

зувати рівень налаштування та точність виконання окремих прецизійних ТО, розподіл дефектності по площі пластини, а також відображати їхній статистичний взаємозв'язок з параметрами структури ВІС. На цьому етапі вирішують також завдання визначення технологічних обмежень і норм для контролю точності кожної ТО, спрямовані на забезпечення високого виходу придатних структур та їхньої надійності.

Інструментом дослідження є пластина-супутник, яка забезпечує ТК тільки з ТС, що повністю заповнюють її площу. Ця пластина проходить весь технологічний цикл одночасно з робочою партією пластин і використовується для оцінювання всієї партії.

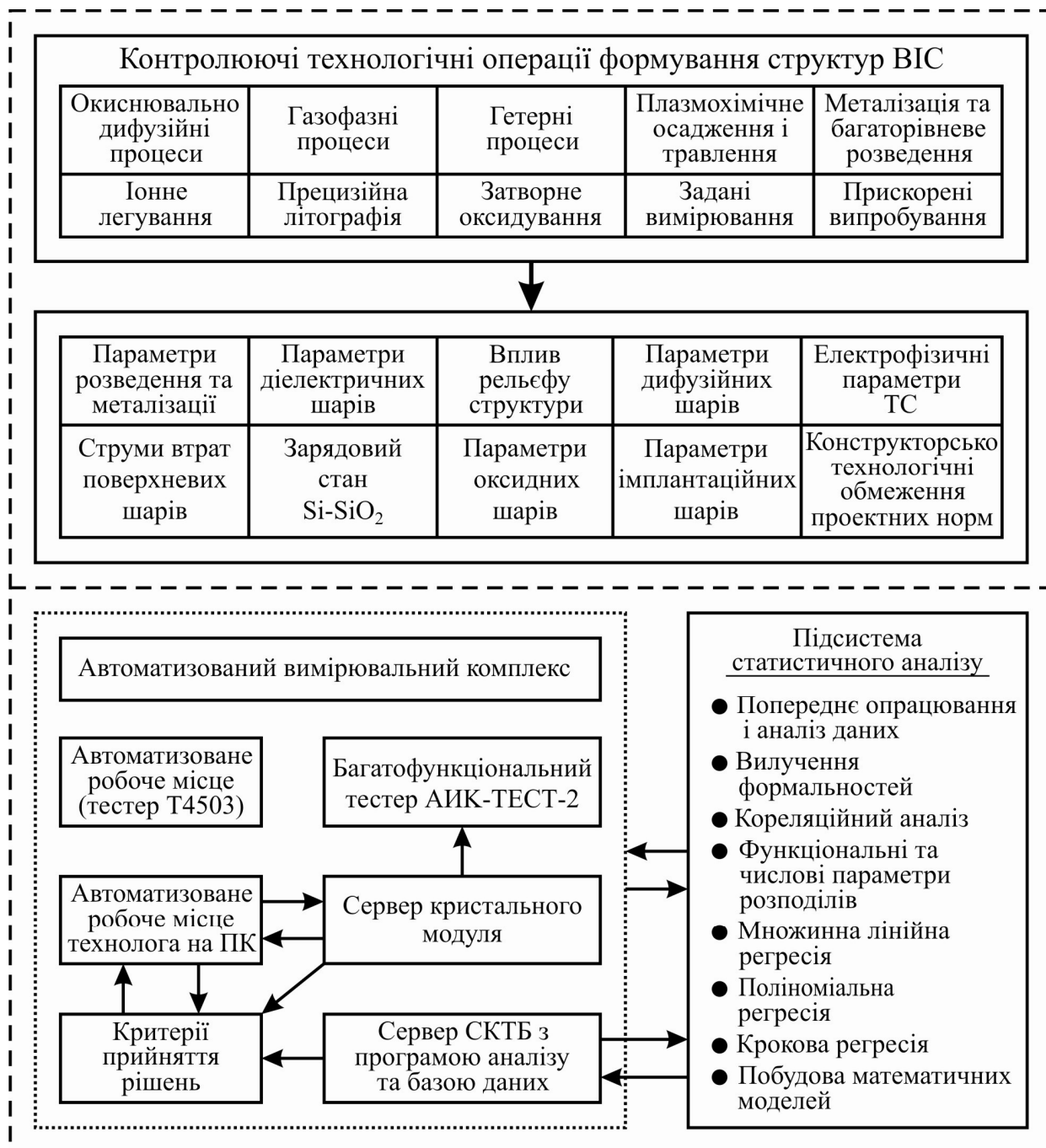
За умов автоматизованого статистичного контролю й аналізу ТП у реальному масштабі часу найбільш доцільним варіантом є рівномірний друк на кожній робочій пластині  $3 \div 5$  високоінформативних тестових кристалів, які містять велику кількість (сотні та тисячі) різноманітних тестових елементів (так званий метод конверта). В цьому випадку зберігається кореляція між параметрами ТС і структурою ВІС та появляється можливість оцінювання однорідності розподілу параметрів ТС як в межах робочої пластини, так і самої партії, а вимірювання їхніх параметрів здійснюються одночасно з перевіркою параметрів і функціонування кристалів структур ВІС на єдиному багатозондовому устаткуванні.

Для вивчення технологічних маршрутів і окремих операцій запропоновано два типи ТС. Перший призначено для оцінювання стабільності, налаштування і аналізу дефектів, другий – для атестації технологічних процесів, дослідження обладнання, моделювання виходу придатних структур та аналізу операційної дефектності. На основі методології атестації технології та обладнання запропоновано метод, для реалізації якого необхідне проведення експериментів, які подаються у вигляді матриці  $\{\mathbf{K}, \mathbf{p}, \mathbf{o}\}$ , де  $\mathbf{K}$  – критерій оцінювання,  $\mathbf{p}$  – технологічний режим,  $\mathbf{o}$  – кількість одиниць обладнання. В основу аналізу покладено вивчення форм поверхневих відгуків і поверхневих розривів, які пов'язані випадковими дефектами. В процесі проведення експериментів у роботу обладнання вносяться контролюючі відхилення. За результатами експерименту встановлюють оптимальну форму поверхні відгуку і вплив відхилень технології на її вигляд, визначають вихідні дані для розроблення моделі технологічного процесу формування структур ВІС.

Для проведення експериментів необхідно виконання таких умов:

- упродовж експерименту технологічне обладнання не повинно переналаштовуватись;
- орієнтація пластин у робочому об'ємі обладнання повинна бути точно визначена;
- ТС повинні формуватися в єдиному технологічному циклі;
- тестові елементи (ТЕ) повинні імітувати особливості елементної бази структури ВІС;
- ТС повинні бути 2-ох типів: одиничні елементи та групи одиничних елементів, з'єднані паралельно чи послідовно.

Завдання щодо оцінювання надійності не пов'язані безпосередньо з керуванням ТП. Їхнє призначення полягає в пошуку ненадійних компонентів ВІС, отримання статистичної інформації щодо показника надійності та його часової динаміки, а також визначення оптимальних конструкторсько-технологічних норм проектування. ТС високої надійності будують на основі багатофакторного повторення фрагментів у структурних шарах ВІС з різними масштабними коефіцієнтами. Конструкції ТС, їхні розміри, взаємне розміщення повинні забезпечувати відображення критичних конструкторсько-технологічних характеристик елементів ВІС та імовірність виник-



**Рис. 11.1.** Організаційна структура тестового контролю технологічного процесу формування структур ВІС

нення дефектів, наявних у реальних елементах схеми. На основі статистичних результатів прискорених випробувань надійності та встановлення основних механізмів відмови може здійснюватись корегування і вдосконалення елементної бази, конструкції, топології та технологічних процесів формування структур ВІС.

За результатами контролю параметрів ТС можна визначати не тільки якість виготовлення ВІС, але й оптимальність режимів роботи обладнання, стабільність ТО та мікроклімату. Після завершення технологічного циклу ТС також використовують для проведення випробувань на довговічність, кліматичну стабільність та радіаційну стійкість. Для практичної реалізації названих вище завдань запропонована організаційна структура контролю ТП за допомогою автоматизованого тестера та пакету прикладних програм статистичного аналізу (рис. 11.1).

Принципи роботи підсистеми статистичного аналізу в такій організаційній структурі полягають у такому: на етапі міжопераційного та фінішного контролю ТС здійснюють вимірювання параметрів ТС заданої партії пластин зі структурами ВІС і формують вихідні статистичні дані зі збереженням у пам'яті ПК. Далі підсистема статистичного аналізу здійснює статистичне опрацювання даних з виданням відповідного протоколу, який визначає необхідність корегування режимів технологічних операцій. Для виконання всіх процедур тестового контролю використовувались тестери Т4503 і АИК-ТЕСТ-2 з відповідним програмним забезпеченням.

Такий автоматизований технологічний контроль з використанням ТС дозволив оперативно керувати технологічними процесами формування структур, що дало змогу збільшити вихід придатних структур у  $2 \div 3$  рази, а їхню надійність вивести на рівень  $(3 \div 7)$  ppm.

## **11.2. Класифікація тестових структур субмікронної технології ВІС**

ТС можна класифікувати за такими характеристиками: призначення, тип впливів (електричні, оптичні, радіаційні, магнітні тощо), кількість контрольованих параметрів, чутливість до окремих етапів ТП, роздільна здатність літографії та плазмохімії. За призначенням ТС поділяють дві групи: параметричні та функціональні, кожна з яких має визначену кількість своїх конструктивних, топологічних і схемотехнічних реалізацій (табл. 11.2).

Параметричні ТС призначені для дослідження фізичних параметрів, що описують компоненти ВІС. До цих параметрів належать геометричні розміри топологічних елементів, питомий поверхневий опір шарів, концентраційні профілі, опір розведення та металізації верхнього рівня, питомий опір силіцидних (поліцидних) контактів. Конструктивно такі ТС можуть реалізовуватись у вигляді поверхневих резисторів, зустрічних смугових ліній, групових контактів тощо.

Функціональні ТС призначені для дослідження функціональних властивостей компонентів ВІС або для контролю придатності окремих фрагментів ВІС після завершення технологічного циклу. Конструктивно вони реалізуються у вигляді транзисторів різного типу та різноманітних

конфігурацій, кільцевих генераторів, широкого набору логічних елементів, диференційних та підсилювальних каскадів, тригерних схем і виконують роль тестових елементів для контролю рекомбінації та часу життя носіїв заряду, концентраційних профілів, динамічних характеристик і т. і.

**Таблиця 11.2.** Класифікація тестових структур

№ п/п	Основні типи ТС	Призначення ТС
1	2	3
I. Параметричні ТС		
1.	Прості дифузійні резистори	Контроль якості дифузії, імплантації, фотолітографії
2.	Прості тонкоплівкові резистори	Контроль якості тонкоплівкових шарів
3.	Резистивні структури "грецький хрест"	Контроль якості формування провідних шарів
4.	Комбіновані резистивні структури "хрест-міст"	Контроль якості формування провідних шарів і фотолітографії на них
5.	Спеціальні резистивні структури для вимірювання розмірних відхилень	Контроль якості фотолітографії та розмірів тестових елементів
6.	Контактні хрести	Контроль якості формування контактних вікон, контактів та їх розкриття
7.	Ланки контактів "меандр"	Контроль багаторозмірних контактів
8.	Резистори у вигляді довгих шин, що перетинають сходинки оксидів, підшарів	Контроль дефектів фотолітографії, дифузії, імплантації та металізації
9.	МОН-конденсатори над різними ділянками схеми	Контроль якості підзатворного діелектрика, міжшарової ізоляції, зарядового стану Si-SiO <sub>2</sub>
10.	Матриця МОН-конденсаторів	Контроль дефектності та електричної міцності підзатворного діелектрика
11.	Структури для візуального контролю	Контроль дефектів окиснення, дифузії, імплантації, фотолітографії, розміру елементів
12.	Спеціальні структури для аналітичного фізико-хімічного аналізу	Контроль концентрацій домішок, термомеханічних напружень, фазового складу шарів, оптичних параметрів
13.	Структури для визначення роздільної здатності фотошаблонів і фотолітографії, точності суміщення	Контроль конструкторсько-технологічних обмежень проектних норм
14.	Структури для контролю стану діелектричних шарів	Контроль зарядового стану поверхні шарів



Продовження таблиці 11.2.

1	2	3
II. Функціональні ТС		
1.	Біполярні транзистори різного типу та геометрії	Контроль якості основних ТО біполярної технології
2.	МОН-транзистори різного типу та геометрії	Контроль якості основних ТО МОН і КМОН-технологій
3.	p-n-переходи та діоди Шотткі	Контроль генераційно-рекомбінаційних та інжекційних процесів
4.	Матриця МОН-транзисторів, диференційні пари	Контроль випадкових дефектів, дрейф зарядового стану
5.	Матриця біполярних транзисторів, супер-бета-транзисторів, комплементарних пар, схема Дарлінгтона, струмове дзеркало	Контроль генераційно-рекомбінаційних та інжекційних процесів
6.	Ланка діодів різної геометрії	Контроль якості p-n-переходів, визначення m-фактора
7.	Кільцевий генератор	Контроль функціонування фрагментів ВІС (вузлів, каскадів)
8.	Ланки послідовного та паралельного з'єднання інверторів (схеми І-НЕ, АБО-НЕ), тригери	Швидкодія логічних елементів
9.	Транзистори вихідних каскадів (комплементарні пари)	Підсилювальні та імпульсні параметри
10.	МОН-транзистори з нанометровою товщиною підзатворного діелектрика	Порогова напруга, надпорогові тунельні струми
11.	Резонансно-тунельні діоди та транзистори	Параметри та характеристики
12.	Тестові структури Холла	Параметри та характеристики
13.	МОН-транзистори з полі-Si та поліцидним затвором	Порогова напруга і крутизна

З огляду на виконувані функції вирішення завдань тестового контролю здійснюється з використанням оптимальної кількості ТЕ: для визначення параметрів компонентів елементної бази структур ВІС, контролю правильності визначення проектних норм КТО, аналізу характеристик ТО і ТП, аналізу структурних дефектів, оцінювання електрофізичних та електричних параметрів структур ВІС, оцінювання та діагностування надійності.

ТС, за якими визначають параметри компонентів елементної бази ВІС, використовують для фізико-технологічного моделювання, контролю електрофізичних параметрів (товщини оксиду, ступеня легування, поверхневого опору, пробивних напруг та струмів втрат, густини поверхневих станів,



**Рис. 11.2.** Тестові транзистори для оцінювання пробивної напруги



**Рис. 11.3.** Тестові конденсатори для операційного підсилювача

зарядового рівня міжфазної межі) та оцінювання відтворюваності. До таких структур належать:

– тестові транзистори (рис. 11.2), для яких вимірюють порогову напругу, коефіцієнт підсилення, крутизну характеристики, пробивну напругу. Процес визначення параметрів передбачає побудову моделі транзисторів у лінійній ділянці характеристики або в ділянці насичення;

– резистори та конденсатори, вимірювання параметрів яких дозволяє визначити характеристики металевих з'єднань: опору, ємності, струму втрат, напруги пробою (рис. 11.3);

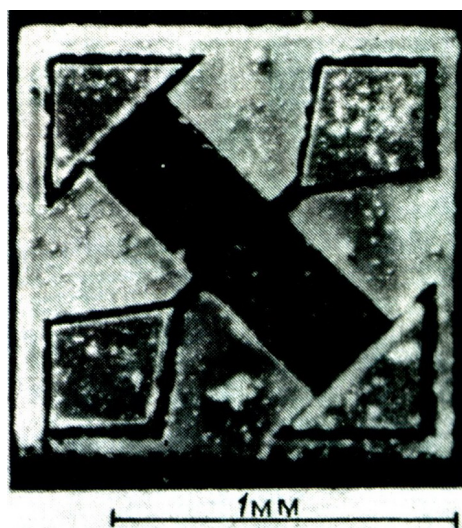
– модифікація мостових резистивних схем на кшталт грецький хрест (квадратний хрест, скомпенсований квадратний хрест тощо) для оцінювання

питомого поверхневого опору та просторової однорідності легування провідних і епітаксійних шарів за емпіричною формулою Ван-дер-Пау  $R_s = (\pi / \ln 2) \cdot (\Delta U / I)$ . Типова ТС такого типу показана на рис. 11.4.

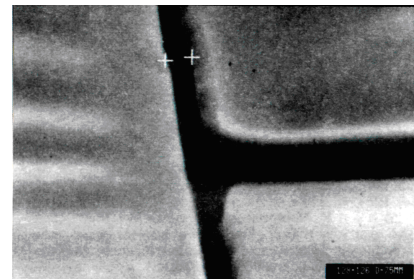
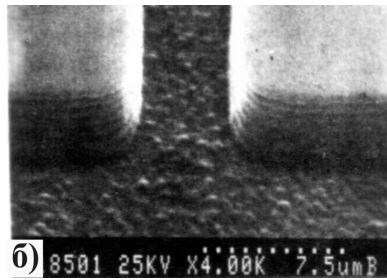
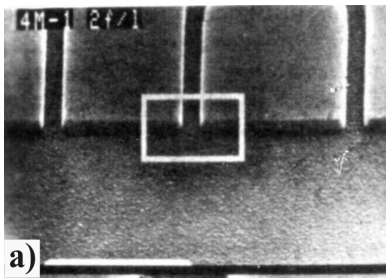
ТС для перевірки правильності топологічних проектних норм використовують з метою контролю ширини ліній та якості суміщення топологічних шарів, а також оцінювання характеристик літографічного обладнання. Прикладами таких тестових структур можуть бути:

– хрестоподібні мостикові резистори, за допомогою яких вимірюють фізичну ширину елементів та її відхилення від заданих розмірів (рис. 11.5);

– ланки контактів або резисторів з гребінчастою структурою, які використовують для вимірювання шпар між елементами (рис. 11.6);



**Рис. 11.4.** Скомпенсований квадратний хрест для оцінювання однорідності дифузійного чи імплантаційного легування



**Рис. 11.5.** а) ТС для вимірювання ширини лінії та відстані між елементами; б) збільшене зображення виділеного фрагмента

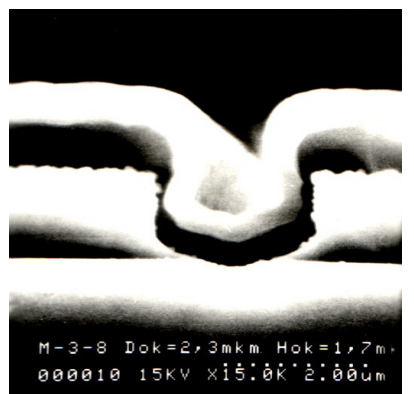
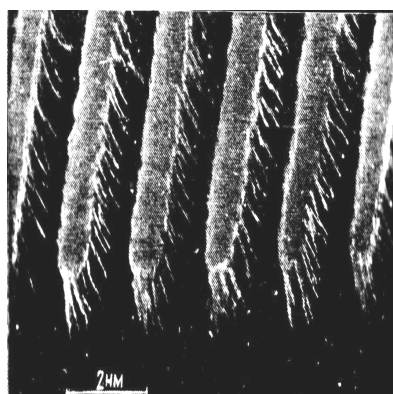
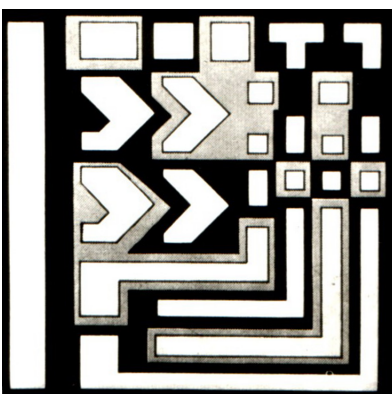
**Рис. 11.6.** Шпари в масці з резисту ( $L = 0,3 \text{ мкм}$ ) субмікронної структури

– спеціальні фігури для оптичного контролю роздільної здатності проекційної літографії (рис. 11.7).

Якість фотолітографічних процесів є визначальною для отримання заданих параметрів активних елементів і залежить від роздільної здатності як фоторезисту, так і анізотропного проявлення чи плазмохімічного травлення (рис. 11.8).

ТС для аналізу характеристик ТП використовують з метою контролю характеристик металевих, дифузійних і полікремнієвих шин, підзатворного діелектрика, міжшарової ізоляції, фотолітографії, дифузії, іонної імплантації, які дозволяють встановити взаємозв'язки між електрофізичними та конструктивними параметрами елементів ВІС і режимами ТО. Прикладами таких структур можуть бути:

- хрестоподібний містковий резистор для визначення поверхневого опору та ширини ліній;
- контактні резистори для визначення опору метал-кремній та метал-полікремній (поліцид);



**Рис. 11.7.** ТС для контролю амплітудно-фазозсувних ПФО проекційної літографії

**Рис. 11.8.** Позитивний рельєф в плівці резисту ФП-051МК, сформований кисневим плазмовим анізотропним проявленням

**Рис. 11.9.** ТС для оцінювання розкриття міжшарової ізоляції БФСС та формування в ній конформного полікремнієвого контакту

– тестові елементи для оцінювання якості розкриття міжшарової ізоляції, формування конформного осадження полікремнію (поліциду) та його окиснення (рис. 11.9);

– МОН-конденсатори для визначення товщини оксиду, густини зарядових станів на межі Si-SiO<sub>2</sub>, напруги плоских зон та рівня легування напівпровідника;

– тестові діоди різноманітних конфігурацій, за допомогою яких вимірюють струми втрат і пробивні напруги;

– резистори спеціальної конструкції для оцінювання точності міжшарового суміщення топологічних шарів структури (захований контакт);

– МОН-транзистори, за допомогою яких визначають профілі легування, порогову напругу та її дрейф, електричну міцність підзатворного діелектрика і рухомість носіїв заряду в каналі.

За допомогою ТС відпрацьовують принципи масштабування для збільшення ступеня інтеграції та виходу придатних структур. Ця технологія була вперше реалізована на ІС мікрокалькуляторів серії К145 та з використанням двоступеневого масштабування дала змогу довести вихід придатних структур ВІС до 65 ÷ 75%, а розмір кристала – до рівня 2,8 ÷ 3,2 мм<sup>2</sup> для 15-ти варіантів калькуляторів.

Узагальнений вплив коефіцієнтів масштабування К на характеристики активних елементів та їхніх з'єднань показано в табл. 11.3.

**Таблиця 11.3.** Лінійне масштабування параметрів МОН-транзистора

№ п/п	Параметри	Коефіцієнт масштабування
1	Розміри, (W, L, T <sub>OU</sub> , x <sub>i</sub> , W <sub>i</sub> , H <sub>i</sub> , L <sub>i</sub> )	K
2	Напруга живлення, U <sub>ж</sub>	K
3	Електричне поле, E	1
4	Порогова напруга, U <sub>T</sub>	K
5	Рівень легування Si-підкладки, N <sub>n</sub>	K <sup>-1</sup>
6	Струм живлення, I	K
7	Ємність затвора, C	K
8	Час перемикання ЛЕ, τ	K
9	Потужність розсіювання ЛЕ, P	K <sup>2</sup>
10	Густина розсіюваної потужності, P/Σ	K <sup>-1</sup>
11	Опір струмопровідних доріжок, R = ρL <sub>i</sub> /W <sub>i</sub> H <sub>i</sub>	K <sup>-1</sup>
12	Стала затримки для струмових доріжок	1
13	Густина струму в з'єднаннях	K <sup>-1</sup>

З переходом у субмікронний діапазон топологічних розмірів структур ВІС лінійність масштабування порушується. Особливо це відноситься до металевого розведення верхнього рівня, яке відповідає всім вимогам непропорційного масштабування. Ефективність використання методу непропорційного масштабування порівняно з прямим демонструє табл. 11.4.

**Таблиця 11.4.** Порівняльна характеристика методів масштабування

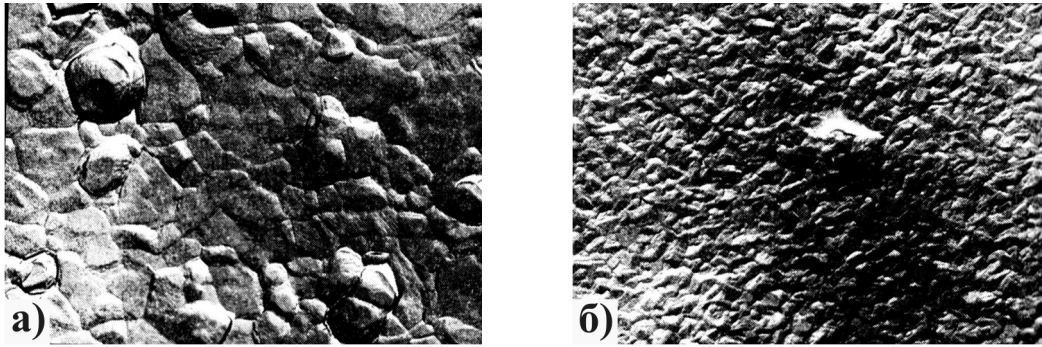
Основні параметри		Межі зміни параметрів (↑ – зростає, ↓ – спадає)	
		Лінійне масштабування	Непропорційне масштабування
Елементи конструкції ВІС	Площа кристала	↑ в $K^2$ разів	↓ в $K^2$ раз
	Довжина каналу	↓ в $K$ разів	↓ вибірково в $K$ разів
	Порогова напруга	↓ в $K$ разів	Не змінюється
	Розміри елементів	↓ в $K$ разів	↓ вибірково в $K$ разів
	Товщина підзатворного діелектрика	↓ в $K$ разів	Практично не змінюється
	Опір комутаційних шин	Не змінюється	↓ вибірково в $K$ разів
	Концентрація домішки	↓ в $K$ разів	Не змінюється
Параметри структур ВІС	Елементна база	Нова схемотехніка	Практично не змінюється
	Функціональна складність	↑ в $N$ разів	↑ в $N$ разів
	Продуктивність	↑ в $K^3$ разів	↑ в $4K$ разів
	Напруга живлення	↓ в $K$ разів	Не змінюється
	Логічні рівні "і"	↓ в $K$ разів	Не змінюється
	Швидкодія	↑ в $K$ разів	↑ в $2K$ разів
	Споживана потужність	↓ в $K^2$ разів	↓ в $2K$ разів
	Завадостійкість	↓	↑
	Відношення сигнал/шум	↓	↑
Застосування в стандартних засобах цифрової та аналогової техніки	Відсутнє	Зберігається	

ТС для аналізу структурних дефектів використовують з метою виявлення випадкових фізичних дефектів на площі структури кристала. Прикладом таких ТС можуть бути меандроподібні резистори для аналізу суцільності металевих доріжок на рельєфній поверхні; гребінчасті резистори для виявлення закорочень, розривів чи шпар між провідниками; МОН-конденсатори та транзистори. Рис. 11.10, а та б демонструють структуру алюмінієвого сплаву АК-1 (а) та силіциду (б), які використовують для металізації верхнього рівня розведення структур ВІС.

Для контролю стійкості структур ВІС до параметричних відмов, оцінювання неоднорідності розподілу дефектів за площею кристала використовують диференційні ТС (ДТС), які являють собою диференційну пару транзисторів – біполярних чи польових.

ТС для оцінювання електричних параметрів структур ВІС використовують з метою отримання інформації щодо придатності в статичному та динамічному режимах вузлів і блоків, які характеризують функціональну придатність ВІС та технологічність процесу формування структур у цілому.

Прикладами таких ТС можуть бути інвертори та логічні елементи, які



**Рис. 11.10.** Структура алюмінієвого сплаву АК-1 (а) та силіциду титану  $TiSi_2$  (б)

використовуються для визначення порогу перемикання, коефіцієнта підсилення, споживаної потужності; кільцеві генератори для вимірювання частоти перемикання та часу затримки; пристрої пам'яті для контролю випадкових дефектів на площі кристала. Зазвичай, в якості ТС вибирають найважливіший функціональний вузол (пристрій), який визначає швидкодію, завадостійкість та температурну стабільність всієї схеми.

ТС для аналізу надійності на стадії формування структур ВІС використовують для прогнозування кількісних показників надійності ВІС та встановлення основних механізмів відмов. Інформацію отримують шляхом фіксації та аналізу зміни параметрів ТС під дією таких впливів як підвищена температура, напруга живлення, струми споживання, вологість та термоцикли, а також радіаційне опромінення (наприклад  $\alpha$ -частинками). Прикладами таких ТС можуть бути гребінчасті або меандрові резистори для аналізу корозійних та електроміграційних процесів; супер-бета-транзистори для визначення рівня генераційно-рекомбінаційних процесів шляхом вимірювання  $m$ -фактора; МОН-транзистори, сформовані з різними товщинами діелектриків, які визначають тунельні та надпорогові струми; ТЕ для контролю стану поверхні діелектриків; ТЕ для визначення зарядового стану  $Si-SiO_2$  на основі зсуву імпульсних CV-характеристик; ТЕ для визначення рухливості носіїв заряду в каналі МОН-транзисторів; вихідні каскади (вузли), які визначають тепловий опір ВІС; ТС для визначення електричної міцності підзатворного діелектрика, що характеризує радіаційну стійкість до  $\alpha$ -опромінення. Такий тестовий контроль повинен гарантувати надійність структур на рівні  $1 \div 10$  ppm ще на стадії їхнього функціонування.

### **11.3. Тестові кристали як елементи статистичного контролю і моделювання технологічних процесів формування структур ВІС**

Тестовий контроль у колишньому СРСР вперше був реалізований 1986 року на ВАТ "Родон" для проектування структур ІС, які виготовлялись за біполярною, n-МОН, p-МОН та КМОН-технологіями. Кожний вид технології мав свій набір тестових компонентів, які об'єднувались у тестові кристали. Це дало змогу підвищити вихід придатних структур у  $2 \div 3$  рази і

досягти рівня  $65 \div 80\%$ . Для організації та координації робіт щодо тестового контролю у ВАТ "Родон" при відділі головного технолога було організовано галузеву лабораторію тестового контролю, яка визначала основні засади підвищення ступеня інтеграції ВІС в електронній галузі колишнього СРСР.

Тестові кристали формують на робочих пластинах паралельно з кристалами ВІС і містять у своєму складі різноманітні типи та конструкції ТС, які мають багато спільного з компонентами структур ВІС. Вибір складу ТК визначає розроблення набору ТС та об'єднання їх у групи за призначенням. Для контролю більшості параметрів ВІС та стандартних ТО розроблено множину типів ТС, тому визначення складу ТК можна звести до вибору оптимального набору ТС із бібліотечних типів. Топологію ТК слід розробляти з використанням принципу модульного конструювання. При цьому під модулем розуміють деяку ділянку ТК, що містить групу ТС цільового призначення для вирішення одного конкретного завдання.

Тестові кристали можуть бути універсальними (УТК), тобто містити повний набір ТС для контролю технологічного процесу, або спеціалізовані (СТК) з визначеним переліком параметрів технологічного процесу формування структур ВІС. Спеціалізовані ТК можуть міститися в складі УТК як окремі блоки. Так, УТК блочного типу NBS-16 для контролю КМОН-технології містить 8 СТК, в тому числі один – для контролю фізичних і оптичних параметрів (табл. 11.5). Загалом УТК КМОН містить 28 типів тестових структур, має 143 контактні площадки, а його розміри становлять  $6,35 \times 6,35$  мм.

Цей тестовий кристал у різних варіаціях використовувався для тестового контролю структур ВІС серій КР1830, К564, К1564, К1554. В тестовій лабораторії було розроблено понад 10 тестових кристалів для різних технологічних процесів. Особливо слід відмітити кристал NBS-12, що містить 640 контактних площадок та 140 різноманітних тестових структур, електрично-ізолюваних одна від одної, які розміщуються в так званих модулях, кількість яких може сягати  $10 \div 12$ . Завдяки цьому тестовий кристал є гнучким до різних варіантів конструкцій та технологій структур ВІС.

У процесі проектування тестових кристалів необхідно враховувати конструктивні вимоги та обмеження з точки зору автоматизації тестового контролю і ефективного використання ТС різного призначення, а саме:

1. Конструкція ТК повинна використовувати попарно-рядне розміщення контактних площадок. Це дозволяє згорнути ТС у бібліотечні елементи, які зберігаються в пам'яті сервера.

2. Для розроблення конструкцій структур кристалів ВІС і ТК необхідно використовувати одні і ті ж проектні норми (ТКО), щоби геометрія ТС була максимально наближена до геометрії елементної бази структури ВІС.

3. Конструкція ТС повинна бути такою, щоби тільки їхні критичні елементи були чутливі до проектних топологічних норм.

4. У конструкції ТК необхідно уникати під'єднання різних ТС до загальних провідних шин. Попарно-рядкове розміщення контактних площадок власне дозволяє розмістити ТС таким чином, щоби уникнути їхнього

впливу одна на одну.

5. Для вимірювання поверхневого опору та ширини ліній необхідно використовувати чотирьохконтактні резистори. З цією метою застосовують схему подвійного моста Кельвіна (моста Томсона), яка власне передбачає використання чотирьох контактних площадок, де струм пропускають через одну пару контактів, а напругу знімають з іншої, що забезпечує дуже високу точність вимірювань.

6. Для проектування ТК необхідно використовувати елементи, які запобігають виникненню паразитних поверхневих інверсійних каналів. У цьому випадку використовують процес легування, який запобігає інвертуванню поверхні.

**Таблиця 11.5.** УТК для контролю КМОН технологічного процесу

№, П/П	Позначення ТС	Призначення ТС та їхні основні технологічні параметри
1	2	3
<b>1СТК Структури для вимірювання опору і ширини ліній</b>		
1	NRES, PRES	Опір і ширина $p^-$ , $n^+$ -областей, шин полі-Si та $p$ -кишені
2	POLYPRES, POLYNRES	Опір квадратних площадок на $p^+$ і $n^+$ -областях
3	POLYRES, PWELLRES-0,1	Розрахунок числа квадратів за шириною і опором шин полікремнію; $p$ -кишені для вимірювання опору двох квадратних контактних площадок
4	ALRES	Опір квадрата і ефективна ширина алюмінієвих шин
5	CONTRES ALP-1, 2, 3	Опір контакту між алюмінієм і $p^+$ -шаром, розміри контактних вікон (КВ): $1 \times 1$ , $3 \times 3$ , $5 \times 5$ , $7 \times 7$ мкм
6	CONTRESAL-R-1, 2, 3	Опір контакту між алюмінієм і $n^+$ -шаром; розміри КВ: $1 \times 1$ , $3 \times 3$ , $5 \times 5$ , $7 \times 7$ мкм
<b>2СТК Структури для вимірювання опору контактів</b>		
1	CONTRESAL POLY-1, 2, 3	Опір контакту між алюмінієм і полі-Si; розміри КВ: $0,5 \times 0,5$ , $3 \times 3$ , $1 \times 1$ мкм
2	CONTRESAL POLY-P-1, 2, 3	Опір контакту між алюмінієм і полі-Si в $p$ -МОН транзисторах; розміри КВ: $0,5 \times 0,5$ , $3 \times 3$ , $1 \times 1$ мкм
3	CONTRESAL POLY-N-1,2,3	Опір контакту між алюмінієм і полі-Si в $n$ -МОН транзисторах; розміри КВ: $0,5 \times 0,5$ , $3 \times 3$ , $1 \times 1$ мкм
4	CONTRESAL PWELL	Опір контакту між алюмінієм і $p$ -кишенею; розміри КВ: $0,5 \times 0,5$ , $3 \times 3$ , $1 \times 1$ мкм
5	ROWAL-N-105, 103	Опір контакту між алюмінієм і $n^+$ -областю $p$ -кишені; 6 рядів КВ $0,5 \times 0,5$ , $3 \times 3$ , $1 \times 1$ мкм
6	ROWAL-P-105, 103	Опір між алюмінієм і $p^+$ -областю на Si-підкладці; 6 рядів КВ $0,5 \times 0,5$ , $1 \times 1$ мкм
7	ROWAL-POLY-N-105, 103	Опір між алюмінієм і $n^+$ -полі-Si; 6 рядів КВ $0,5 \times 0,5$ , $1 \times 1$ мкм



Продовження таблиці 11.5.

1	2	3
<b>ЗСТК Структури для вимірювання ємності та струмів втрат</b>		
1	CAP-31	Струм втрат p-n-переходу і конденсаторної структури з оксидом затвора і p-кишенею
2	CAP-32	Струм втрат конденсаторної структури між полі-Si оксидом затвора і Si-підкладкою
3	CAP-33	Ємності n <sup>+</sup> -p-переходів і вікна під n <sup>+</sup> -p- і n-p <sup>+</sup> -області. Час життя неосновних носіїв заряду
4	CAP-34	Ємності p <sup>+</sup> -n-переходів і вікна під n <sup>+</sup> -p-області. Час життя неосновних носіїв заряду.
5	MILLER CAP-N, P	Ємності n- і p-МОН-транзисторів
6	LEAKAL P	Струм втрат між Al і p-областю в p-МОН транзисторі
7	LEAKAL SUB	Струм втрат між Al і n-областю в p-МОН транзисторі
8	CAP-39	Ємність між алюмінієм і нелегованим каналом МОН-транзистора
9	CAP-310	Ємність між алюмінієм і легованим полі-Si n <sup>+</sup> -типу
10	CAP-311	Ємність між алюмінієм і легованим полі-Si p <sup>+</sup> -типу
<b>4СТК Структури для вимірювання плівок і відстані між легованими областями</b>		
1	STEPCOV POLY-1, 2, 3	Опір полі-Si шин шириною 1,3 і 5 мкм
2	STEPCOV ALL-1, 2, 3	Опір полі-Si шин на алюмінії шириною 1,3 мкм
3	SEEP	Відстань між p-кишенею і p <sup>+</sup> -областю ззовні кишені
4	SERN	Відстань між p-кишенею і p <sup>+</sup> -областю всередині кишені
5	SOI	Опір полі-Si на оксиді SiO <sub>2</sub>
<b>5СТК Транзисторні структури</b>		
1	TRS-5111,51111	n-МОН-транзистори ( $\omega/L = 20/20, 5/5, 1/1$ )
2	TRS-5211,52111	p-МОН-транзистори ( $\omega/L = 20/20, 5/5, 1/1$ )
3	TRS-55	p- і n-МОН-транзистори з мінімальними проектними нормами $\omega/L = 15/5, 5/1, 1/1$
4	TRS-54	p- і n-МОН-транзистори з охоронними кільцями $\omega/L = 15/5, 5/1, 1/1$
5	TRS-56, 510	Три p- і n-МОН-транзистори $\omega/L = 15/80, 10/20, 1/80$
6	TRS-57, 511	Три p- і n-МОН-транзистори $\omega/L = 1/1, 4/4, 12/4$
7	TRS-508, 512	Три p- і n-МОН-транзистори $\omega/L = 80/1, 80/5, 80/10$
8	TRS-513 - 516	По два уніполярні комплементарні p- і n-МОН-транзистори $\omega/L = 40/40, 40/10$
9	TRS-517, 518, ПНПЗ	Біполярні n-p-n-транзистори (два типи) та p <sup>+</sup> -n <sup>+</sup> -p-транзистори
10	TRS-519,520	p- і n-МОН-транзистори $\omega/L = 3/3, 1/1$

Продовження таблиці 11.5.

1	2	3
<b>6СТК Діодні структури</b>		
1	ZENER-1, 2	Зенерівські діоди на $n^+$ і $p^+$ -областях кишені (ширина перекриття 2 і 1 мкм)
2	ZENER-3	Зенерівські діоди на областях $n^+$ і полі-Si
3	TUNNEL-1	Тунельний діод на підзатворному діелектрику
<b>7СТК Динамічні структури</b>		
1	611NV-1,2,3,4,5	p- і n-канальні інвертори $\omega/L = 10/5, 5/5, 1/1$ .
2	62RING	15-розрядний кільцевий генератор $\omega/L = 15/5$ з двома буферними каскадами $\omega/L = 27/5, 5/1$
3	63RING	15-розрядний кільцевий генератор $\omega/L = 10/5$ з двома буферними каскадами $\omega/L = 40/5, 8/1$
4	64RING	15-розрядний кільцевий генератор $\omega/L = 5/5$ з двома буферними каскадами $\omega/L = 14/5, 36/5$
5	65RING	15-розрядний кільцевий генератор $\omega/L = 15/1$ з двома буферними каскадами $\omega/L = 40/5, 8/1$
6	3NOR, 3NAND	тривходові логічні елементи НЕ, АБО-НЕ
7	69TG	Електронний ключ з двома p- і n-МОН-транзисторами $\omega/L = 3/1$
8	613LU-1, 2, 3	Три p- і n-МОН-транзистори для вимірювання затухання
9	DYND-FF	Динамічний D-тригер для динамічних і електричних характеристик
10	CCD-1, 2, 3	Дво- та трифазні ПЗЗ-структури з 38 передатними затворами для аналізу поверхневих станів межі Si-SiO <sub>2</sub>
<b>8СТК Структури для фізичних та оптичних радіаційних вимірювань</b>		
1	COVMOK PO, COV NKO	Для поширеного суміщення шарів: оксид-полі-Si, контакти-полі-Si, алюміній-полі-Si p-кишеня- $p^+$ -маска.
2	PERMISSION	Визначення роздільної здатності процесу літографії для 8, 10, 14-шарів
3	NEGREG-1 - 9	Мітки вирівнювання "квадрат" зі збільшенням 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9
4	CONAKTS-1-18	Контактні вікна від $2 \times 25$ до $0,25 \times 0,25$ для визначення роздільної здатності
5	PROFILE	Інвертор для вимірювання технологічного профілю
6	ALTCN-1 - 5	Додаткові мітки вимірювання "хрест-хрест" за вісьмома, десятьма шарами
7	MEANDR-1,2,3	Опір полі-Si, $p^-$ і $p^+$ -шарів типу меандр або (TAN)
8	LFET	$p^-n^+p^+$ -структура в кишені p-типу
9	CAP-411	Ємність для вимірювання концентраційного профілю за CV-характеристикою
10	ELIPSOMETR-1, 2, 3	Структури для вимірювання показників заломлення SiO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Si <sub>x</sub> O <sub>y</sub> N <sub>z</sub>

7. При конструюванні ТК слід враховувати чинники, які можуть бути причиною деградації ТС, зумовленої зовнішніми чи внутрішніми впливами.

8. Конструкція ТК повинна бути налаштована під контроль на пластині за допомогою багатофункціонального автоматичного тестера на кшталт АИК-ТЕСТ-2.

9. Тестовий кристал необхідно організувати таким чином, щоби всі ТС могли бути виміряні одночасно без переналаштування зондової голівки. Самі зонди не повинні вносити похибки в результати вимірювань.

10. Тестові кристали повинні мати таку модульну структуру, щоби за допомогою топологічної інформації, яка міститься в пам'яті ЕОМ, можна було би легко скомпонувати новий тестовий кристал під модернізований технологічний процес.

11. ТС повинні бути сконструйовані таким чином, щоби займати мінімальну площу на пластині, а їхнє розміщення – методом конверта.

12. Вимірювання та статистичне опрацювання даних повинно бути простим і здійснюватись у реальному масштабі часу з накопиченням отриманих результатів (розподіл, середнє значення параметра, дисперсія, дефектність і вихід придатних структур) упродовж заданого терміну.

Тестовий кристал модульного типу (рис. 11.11) містить 8 модулів (М1-М8) з однаковим розміщенням контактних площадок для контролю технологічного процесу виготовлення n-канальних МОН-структур (розмір кристала  $5,0 \times 4,65 \text{ мм}^2$ , розмір модуля  $1,1 \times 2,1 \text{ мм}^2$ ).

Кожний з модулів має окреме призначення:

М1 – контроль струмів втрат між провідними шарами в горизонтальній площині та контроль поверхневого опору провідних шарів;

М2 – контроль поверхневого опору провідних шин;

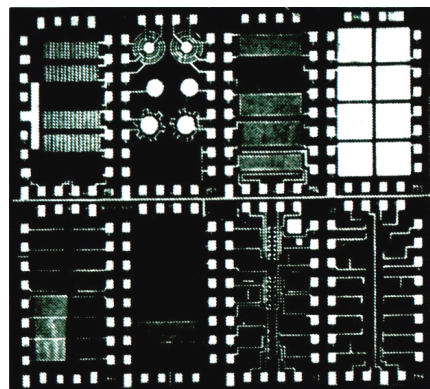
М3 – візуальний та електричний контроль відхилення геометричних розмірів і взаємного зміщення технологічних шарів у процесі фотолітографічних операцій;

М4 – контроль електрофізичних параметрів підкладки та МОН-транзисторів різного типу і конфігурацій;

М5 – контроль зарядового стану діелектриків і меж розділу технологічних шарів, контроль дефектності діелектричних шарів великої площі та великого периметру;

М6 – контроль дефектності діелектричних шарів на рельєфі шляхом вимірювання напруг між двома провідними шарами у вертикальній площині;

М7 – контроль якості р-n-переходів шляхом вимірювання m-фактора і пробивної напруги на великій площі та периметрі, контроль утворення "білої



**Рис. 11.11.** Тестовий кристал для моделювання n-канальної МОН-технології формування структур ВІС

смуги" шляхом вимірювання порогової напруги і струмів втрат двох з'єднаних транзисторів з однаковим співвідношенням  $\omega/L$ ;

M8 – контроль опору потрійних контактів, захищеного контакту, контакту Al-poli-Si; Al – дифузійні шари, Al-TiN-Si; контроль часу життя носіїв заряду для оцінювання ефективності гетерних зон.

Тестовий кристал містить загалом 61 тестову структуру. Він виявився дуже ефективним для контролю процесу формування n-канальних схем пам'яті серії KP132 (PУ6, 8, 9).

**Таблиця 11.6.** Параметри ТС та методи їх вимірювань

№, П/П	Параметри ТС	Діапазон вимірювань	Методи вимірювань
1	2	3	4
<b>Електрофізичні параметри</b>			
1	Опір дифузійних та імплантаційних шарів, $\rho_s$ , Ом/□	1 ÷ 2000	Горизонтальний, Ван-дер-Пау
2	Концентрація хімічного елемента в плівці $N(x)$ , см <sup>-3</sup>	$10^{16} \div 10^{21}$	Оже-спектроскопія, вторинна маспектроскопія
3	Глибина залягання р-n-переходів, мкм	0,1 ÷ 10	Пошарове травлення, імпульсні ВФХ, РЕМ, шар-шліф; ІЧ-спектроскопія
4	Концентраційний профіль легування $N_n(x)$ , см <sup>-3</sup>	$10^{14} \div 10^{22}$	Опір розтікання, імпульсні ВФХ, вторинна маспектроскопія
5	Початковий струм втрат р-n-переходу $i_{в0}$ , мкА	0,01 ÷ 0,1	ВАХ
6	Струм втрат при заданій напрузі зміщення $i_{в}$ , мкА	0,001 ÷ 0,1	ВАХ
7	Об'ємна і поверхнева складові струму втрат $i_{в0}$ , $i_{вп}$ , мкА	0,001 ÷ 0,1	ВАХ
8	Напруга пробою р-n-переходу $U_{пр}$ , В	30 ÷ 200	ВАХ
9	Початкова питома ємність р-n-переходу $C_{pn}(0)$ , пФ/мкм <sup>2</sup>	0,1 ÷ 3	ВФХ
10	Динамічний опір р-n-переходу $r_{д}$ , кОм	1,0 ÷ 20	ВАХ
11	Опір шару полі-Si $\rho_{Sink}$ , Ом/□	10 ÷ 50	Чотиризондовий, ВДП
12	Питома ємність тонкого оксиду $C_0$ , Ф/см <sup>2</sup>	$(1 \div 4) \cdot 10^{-8}$	ВФХ
13	Товщина тонкого оксиду $d$ , нм	10 ÷ 1000	ВФХ, еліпсометрія
14	Напруга пробою тонкого оксиду $U_{пр}$ , В	40 ÷ 200	ВАХ

Продовження таблиці 11.6.

1	2	3	4
15	Густина початкового струму тонкого оксиду $i_{b0}$ , мкА/см <sup>2</sup>	$10^{-6} \div 10^{-4}$	ВАХ
16	Потенціал плоских зон Si-SiO <sub>2</sub> $U_{FB}$ , В	0,1 ÷ 5	ВФХ
17	Приведена густина вмонтованого заряду в SiO <sub>2</sub> , $N_{sd}$ , см <sup>-2</sup>	$10^9 \div 10^{13}$	Імпульсні ВФХ, динамічні ВАХ
18	Енергетичний спектр поверхневих станів на межі Si-SiO <sub>2</sub> , $N_{ss}(E)$ , см <sup>-2</sup> eВ <sup>-1</sup>	$10^{10} \div 10^{13}$	Квазістатичні ВФХ
19	Швидкість поверхневої рекомбінації $S$ , см/с	$10^2 \div 10^6$	Імпульсні ВФХ
20	Рухомість носіїв в каналі $M_n(p)$ , см <sup>2</sup> /Вс	50 ÷ 1000	Ефект Холла
21	Питома ємність міжшарового діелектрика $C_{oo}$ , Ф/см <sup>2</sup>	$(0,5 \div 1) \times 10^{-8}$	ВФХ
22	Опір шару металізації $\rho_{sm}$ , Ом/□	0,01 ÷ 10	Резистивні методи
23	Перехідний опір контакту, $R_k$ , Ом	1 ÷ 100	ВАХ
24	Порогова напруга активного МОН-транзистора $U_T$ , В	0,2 ÷ 5	ВАХ, Імпульсні ВФХ
25	Початковий струм транзистора (витік-стік) $i_{T0}$ , мкА	0,01 ÷ 1	ВАХ
26	Напруга відсікання транзистора з вмонтованим каналом $U_{відс}$ , В	0,1 ÷ 1	ВАХ
27	Питома крутизна транзистора $\beta$ , мкА/В <sup>2</sup>	5 ÷ 50	ВАХ
28	Напруга змикання транзистора $U_{зм}$ , В	10 ÷ 100	ВАХ
29	Тунельний струм тонкого оксиду $i_T$ , мкА	0,001 ÷ 0,1	ВАХ
30	Порогова напруга паразитного МОН-транзистора $U_{tn}$ , В	>10	ВАХ
Геометричні параметри			
31	Ширина провідної шини $W$ , мкм	1 ÷ 10	Візуальний РЕМ, вимірювання опору шин
32	Відхилення від розміру $\Delta W$ , мкм	0,01 ÷ 1	Модифікований ВДП
33	Величина бічної розгонки дифузії $\delta n+(p+)$	0,01 ÷ 0,5	РЕМ, модифікований ВДП
34	Величина взаємного зміщення шарів при фотолітографії по $x$ і по $y$	0,1 ÷ 0,25	РЕМ, модифікований ВДП резистивний
35	Відстань між сусідніми шипами $l$ , мкм	1 ÷ 5	РЕМ, візуальний
36	Довжина каналу МОН-транзистора $L_k$ , мкм	0,01 ÷ 100 0,1 ÷ 50	РЕМ, модифікований ВДП

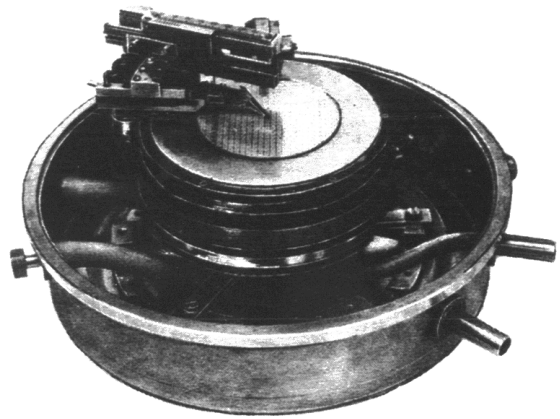
Продовження таблиці 11.6.

1	2	3	4
37	Товщина шару $t$ , мкм : напівпровідникового металевого діелектричного	0,1 ÷ 20 0,01 ÷ 1,5 0,001 ÷ 2	Еліпсометрія, інтерферометрія, Фур'є- спектрометрія
38	Дефектність шару, $\text{см}^{-2}$	0,05 ÷ 5	Дифрактометрія
39	Розмір зерна, нм	10 ÷ 1000	РЕМ
40	Висота сходинок, спейсерів, мкм	0,01 ÷ 1,5	Інтерферометрія
<b>Структурні параметри</b>			
41	Густина певного типу дефектів після фотолітографії $N_{\text{дг}}$ , $\text{см}^{-2}$	> 0,01	Візуальні, автомати- зований аналізатор зображення
42	Кількість розривів провідних шин на сходинах рельєфу, $K_{\text{розр}}$	> 1	Вимірювання опору шин
43	Густина проколів в $\text{SiO}_2$ $N_{\text{пр}}$ , $\text{см}^{-2}$	> 10	Вимірювання почат- кової провідності $\text{SiO}_2$
44	Імовірність появи дефектного контакту	> 10	Вимірювання опору контактних ланок
45	Прогин Si-пластин, мкм	1 ÷ 5	Візуальний, інтерферометрія
46	Відхилення від площинності, мкм	±10	Інтерферометрія
47	Дислокації, кластери, преципітати	< 10	Травлення та РЕМ
48	Моно- або полікристалічність	-	Рентгеноструктурний аналіз
49	Хіллокоутворення в металізації	< 0,2	Рентгеноструктурний аналіз
50	Атомарно чиста поверхня	< 10 нм	Оже-спектрометрія

Таким чином, завдання конструювання тестового кристала в загальних рисах означає оптимізацію вибору номенклатури та числа інформаційних ТС, які дозволяють за результатами вимірювань електрофізичних, геометричних, структурних параметрів (функціональних шарів і елементів) здійснювати кількісну оцінку рівня всіх ТО вибраного маршруту формування структур ВІС. В табл. 11.6 подано електрофізичні, геометричні та структурні параметри ТС, а також методи їх вимірювань.

Практичні вимірювання параметрів ТС здійснюють за допомогою спеціальних контактних столиків, які дають можливість якісного механічного контакту до вивідних площадок ТС з високою точністю позиціонування безпосередньо на пластині кремнію. Таким чином, можна здійснювати як кінцевий, так і проміжний контроль на певних етапах технологічного оброблення пластин. Для забезпечення температурних вимірювань столик

розміщують у термостаті, де також міститься контрольований нагрівний елемент (пічка) та система охолодження паром азоту. На рис. 11.12 показано один із варіантів конструкції термостатованого столика, розробленого в науково-дослідній лабораторії підприємства "Родон", м. Івано-Франківськ, який забезпечує діапазон контрольованих температур від 77 до 473 К. Цей столик також можна використовувати для електрофізичного діагностування надійності субмікронних структур ВІС за ефектами нелінійності їхніх характеристик.



**Рис. 11.12.** Термостатований столик для контролю тестових структур в діапазоні 77 ÷ 473 К

#### **11.4. Електрофізичне діагностування надійності субмікронних структур ВІС за ефектами нелінійності їхніх характеристик**

Сучасний стан розвитку світової електронної промисловості характеризується неперервним зростанням вимог щодо надійності виробів твердотілої електроніки, мікроелектроніки та оптоелектроніки. Для оптимального вирішення цього завдання необхідне глибоке розуміння фізики явищ, які призводять до відмов ВІС та зниження їхньої надійності. Фізичний підхід до підвищення надійності дискретних та інтегральних напівпровідникових приладів сформувався ще в 1970-1980 роках. На сьогоднішньому етапі необхідно напрацювати такий підхід і до субмікронних структур ВІС, що є предметом цього розділу.

Електрофізичні методи діагностування субмікронних структур ВІС за інтегральними ефектами нелінійності, які відповідають функціональним характеристикам виробів, дозволяють не тільки оцінювати технічний стан об'єктів діагностування, але й прогнозувати їхню надійність ще на етапі формування таких структур. Такі методи можна використовувати як для атестаційного, приймального контролю на виробництві, так і для вхідного контролю ВІС перед їхнім використанням у схемотехнічних розробках.

Електрофізичні методи базуються на тому, що стан структури кристала ВІС відображають особливості різноманітних характеристик, які реєструють на зовнішніх виводах ВІС. До них належать вольт-амперні (ВАХ), вольт-кулонні (ВКХ), вольт-фарадні (ВФХ) та ампер-веберні (АВБХ) характеристики, які описують властивості електропровідності, поляризованості чи намагнічуваності фізичного середовища. Функціональні особливості переміщення рухомих носіїв заряду чи перезаряджання зв'язаних зарядів у фізичному середовищі структури ВІС за різних рівнів їхньої енергетичної активації та умов роботи, характеризуються індивідуальними параметрами нелінійності таких характеристик.

Конкретній структурі ВІС відповідає деякий об'єм тривимірного функ-

ціонального простору, де кожна координата простору є відповідним функціоналом деякої характеристики: ВАХ –  $\Phi_1[I(U)]$ , ВКХ –  $\Phi_2[Q(U)]$ , АВБХ –  $\Phi_3[\Psi(I)]$ . Виникнення певних дефектів у фізичному середовищі структури ВІС призводить до зміни координат стану об'єкта діагностування в цьому об'ємі, в тому числі з можливим виходом за його межі (виходом з ладу). Різним за характером дефектам відповідають конкретні визначені ділянки функціонального об'єму структури ВІС.

Для реалізації електрофізичного діагностування структури ВІС необхідно вирішити чотири основні завдання:

1) Вибрати такі функціонали  $\Phi_1[I(U)]$ ,  $\Phi_2[Q(U)]$ ,  $\Phi_3[\Psi(I)]$  для структур ВІС конкретного виду, в просторі яких забезпечується максимальна роздільна здатність фізичних станів об'єкта діагностування, яка залежить від його фізико-технологічної дефектності. Саме на цьому етапі закладається ступінь достовірності процесу діагностування.

2) Визначити первинну діагностичну інформацію щодо об'єкта діагностування, на основі якої можна визначити координати стану цього об'єкта у вибраному функціональному просторі.

3) Визначити поточні координати стану об'єкта діагностування в просторі функціональних характеристик і прийняти рішення щодо стану діагностування структур ВІС з використанням діагностичних моделей.

4) Розробити тестові структури, за допомогою яких можна моделювати об'єкти діагностування на основі встановлених функціоналів, визначити їхні метрологічні характеристики та розробити відповідне програмне забезпечення ПК.

Класифікацію методів діагностування структур ВІС за інтегральними ефектами нелінійності, залежно від способу отримання первинної діагностичної інформації, демонструє рис. 11.13.

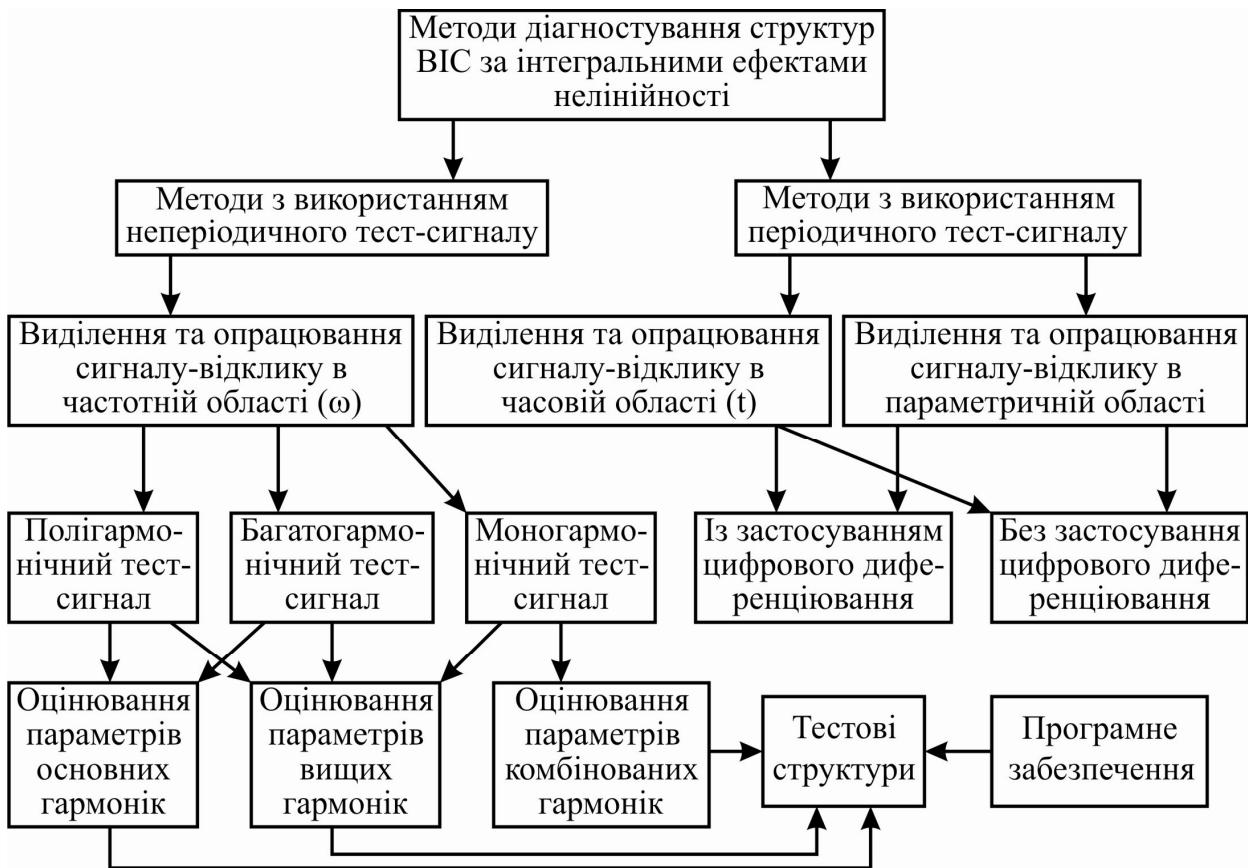
Згідно з рис. 11.13, до цих методів належать вольт-амперометрія (МВАМ), аналогове і цифрове диференціювання ВАХ, динамічні та імпульсно-модульовані ВАХ, динамічні та статичні ВФХ, диференційна провідність (МДПр), вищі гармоніки (МВР), друга та третя гармоніки (МДрГ) і (МТрГ), нульові биття (МНБ); різницева частота (МРЧ).

Кожен з методів дослідження фіксує з різним ступенем достовірності деяку частину інформації щодо параметрів нелінійності функціональних характеристик структур ВІС. При цьому результати вимірювань тестових структур можуть бути подані у вигляді:

- відповідних похідних основних функціональних характеристик для різних значень аргументу в межах можливої його зміни;
- множини точкових значень функціональних характеристик, які відмінні від еталонних неперервних графіків чи діаграм;
- параметрів основних та вищих гармонік, які відображають нелінійність відповідної функціональної характеристики.

Відомо, що інформативність електрофізичної характеристики  $\Phi(x)$  можна значно підвищити дослідженням першої, другої та вищих похідних



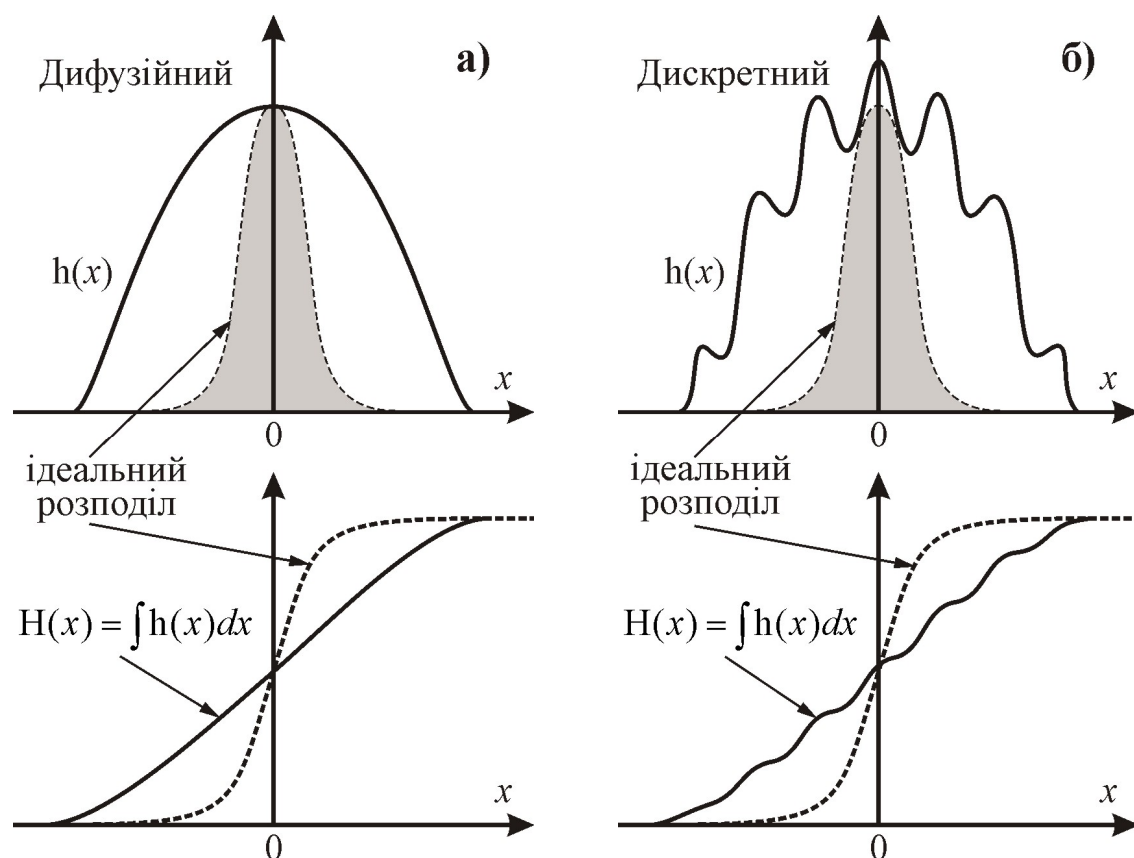


**Рис. 11.13.** Класифікація методів електрофізичного діагностування структур ВІС за інтегральними ефектами нелінійності

функції  $\Phi(x)$ :  $\Phi'(x)$ ,  $\Phi''(x)$ , ...,  $\Phi^{(n)}(x)$ . Наприклад, якщо в р-п-переході переважають генераційно-рекомбінаційні процеси, то їхню кількісну характеристику визначає m-фактор, від якого залежить нелінійність прямої гілки ВАХ р-п-переходу. Зміна зарядового стану на межі структури Si-SiO<sub>2</sub> призводить до зміщення (зсуву) вольт-фарадної характеристики та її нелінійності. Такі нелінійні зміни, в тому числі динамічні, ефективно досліджують за допомогою похідних.

Зазначені похідні в певній мірі є самостійними характеристиками зі своїми особливостями та діагностичними ознаками. Однак не всі похідні однаково інформативні, а найвищу діагностичну інформативність можуть мати лише деякі з них. Вибір із загального числа похідних найбільш інформативних та визначення допустимих меж диференціювання вихідної характеристики  $\Phi(x)$  є одним з найважливіших завдань електрофізичного діагностування за нелінійностями характеристики  $\Phi(x)$ .

Як свідчить досвід, метод похідних (диференційний метод) буде найбільш результативним, якщо його застосовувати до окремих ділянок електрофізичних характеристик, що відображають різку зміну механізму функціонування структур ВІС чи відповідних їм тестових структур. Такі ділянки характеристик зазвичай мають локальний характер. Прикладом можуть бути ділянки перемикання електронного ключа, переходу приладу в

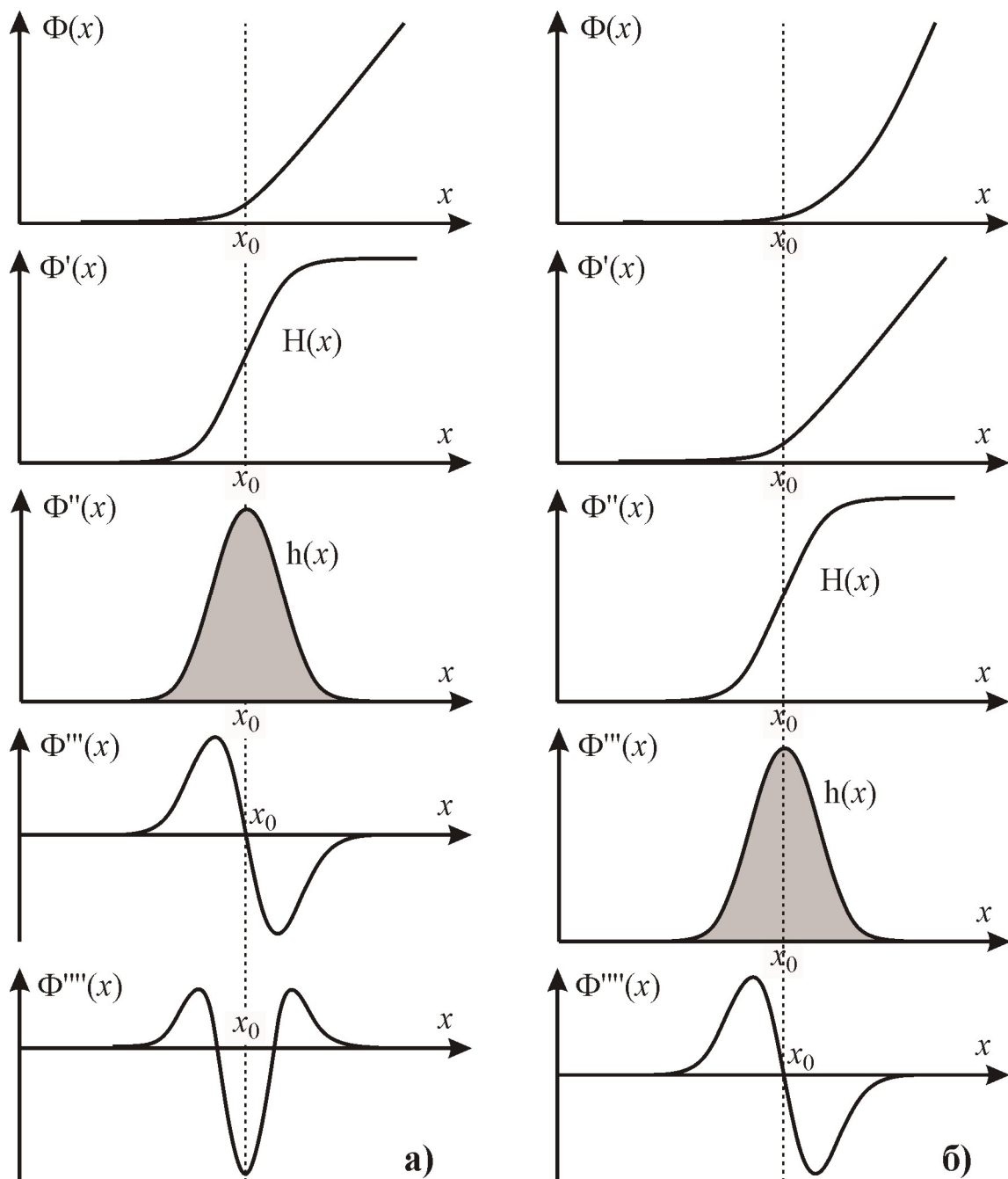


**Рис. 11.14.** Функція розподілу  $h(x)$ , яка має дифузійний (а) та дисперсний (б) характер

стан насичення струму, розвиток лавинного чи тунельного пробою, зміна стану межі розділу Si-SiO<sub>2</sub> від збагачення до збіднення чи навіть інверсії. В цьому випадку похідні електрофізичної характеристики відображають структуру перехідної ділянки характеристики, яку можна розглядати як деякий розподіл фізичної (електричної) величини, наприклад: розподіл густини струму за напругою перемикавання ключа, розподіл площі емітера за значенням густини струму насичення, розподіл площі р-n-переходу за значенням напруги пробою тощо.

Незалежно від фізичної природи, зазначені розподіли мають узагальнений математичний опис у вигляді функції розподілу  $h(x)$ , як це показано на рис. 11.14. В термінах радіофізики випадкові (статистичні) процеси можуть мати розмитий дифузійний (рис. 11.14, а) або дискретний характер з окремо вираженими піками (рис. 11.14, б). Криві, зображені штриховою лінією, відповідають теоретичним (ідеальним) моделям розподілу фізичної величини. Порівнюючи реальну модель з ідеальною, можна зробити висновки щодо неідеальності вибраної фізичної моделі.

Особливістю функції розподілу  $h(x)$  є те, що інтеграл від неї є функцією вмикання (стрибка)  $N(x)$ . Чим вузьчий розподіл  $h(x)$ , тим функція  $N(x)$  стає ближчою до одиничної функції Хевісайда, яка відповідає ідеальному вмиканню (стрижку).



**Рис. 11.15.** Пошук інформативної похідної у випадку лінійної (а) та квадратичної (б) вихідної характеристики  $\Phi(x)$ . У першому випадку функцією розподілу  $h(x) \in \Phi''(x)$ , у другому –  $\Phi'''(x)$

Складності пошуку інформативної похідної пов'язані з тим, що заздалегідь невідомо, похідна якого порядку може дати максимальну інформацію. На рис. 11.15 функція  $\Phi(x)$  подана у двох варіантах, близьких до функції електрофізичного діагностування: кусково-лінійна (а) та нелінійна (б). Як можна побачити із поданих графіків, вибір інформативної похідної для практичного аналізу далеко неоднозначний і залежить від вихідної функції  $\Phi(x)$ . В цьому прикладі такий вибір порядку похідної функції було отримано аналітично, тобто у випадку (а) маємо  $\Phi''(x)$ , а для (б) –  $\Phi'''(x)$ . Отже, очевидно виникає запитання: в який спосіб слід здійснювати такий вибір і що слід

вважати критерієм на користь того чи іншого вибору? Крім того, яким чином можна вирішити поставлене завдання за допомогою ПК з використанням спеціальних програм, наприклад, Matlab?

Поставлене завдання будемо вирішувати у зворотному порядку. Нехай функція  $\Phi^{(n)}(x)$  є та вища інформативна похідна, яка дає розподіл  $h(x)$  в околі точки  $x_0$ , тобто  $\Phi^{(n)}(x) = \varepsilon \cdot h(x - x_0)$ , де  $\varepsilon$  – нормована амплітуда розподілу  $h(x - x_0)$ . Послідовно інтегруючи цю функцію  $n$  разів та враховуючи, що  $H(x - x_0) = \int h(x - x_0) \cdot dx$ , отримуємо первинну функцію  $\Phi(x)$ , яка описує електрофізичну характеристику:

$$\Phi^{(n-1)}(x) = a_{n-1} + \varepsilon \cdot \int h(x - x_0) \cdot dx = a_{n-1} + \varepsilon \cdot H(x - x_0),$$

$$\Phi(x) = a_0 + a_1(x - x_0) + \frac{1}{2!} a_2(x - x_0)^2 + \dots \quad (11.1)$$

$$\dots + \frac{1}{(n-1)!} [a_{n-1} + \varepsilon \cdot H(x - x_0)] \cdot (x - x_0)^{n-1} + R_0 \cdot h_1(x - x_0).$$

Таким чином отримуємо, що загальний вигляд сімейства функцій  $\Phi(x)$ , які дають розподіл  $h(x - x_0)$  в похідній  $n$ -го порядку, виражається поліномом  $(n - 1)$  степеня та залишком  $R_0 \cdot h_1(x - x_0)$ .

Особливістю цього поліному функції є те, що він містить функцію вмикання  $H(x - x_0)$  в коефіцієнті при  $(x - x_0)^{n-1}$ . Ця функція визначає швидкість зміни, а в точці  $x = x_0$  – стрибок коефіцієнта при члені  $(x - x_0)^{n-1}$ . Величина стрибка дорівнює  $\varepsilon$ , а коефіцієнт змінюється від  $a_{n-1}$  до  $a_{n-1} + \varepsilon$ .

Залишковий член  $R_0$  визначається, як

$$R_0 = - \sum_{i=0}^{n-1} \frac{\varepsilon}{(n-1)!} \int d\xi_{i=1} \dots \int \xi^{n-1} h \cdot d\xi. \quad (11.2)$$

Його величину можна оцінити, якщо взяти значення функції розподілу  $h$  в інтервалі  $\sigma$ , що дорівнює середньому значенню  $h_0$ , тобто звести розподіл до прямокутного. Тоді

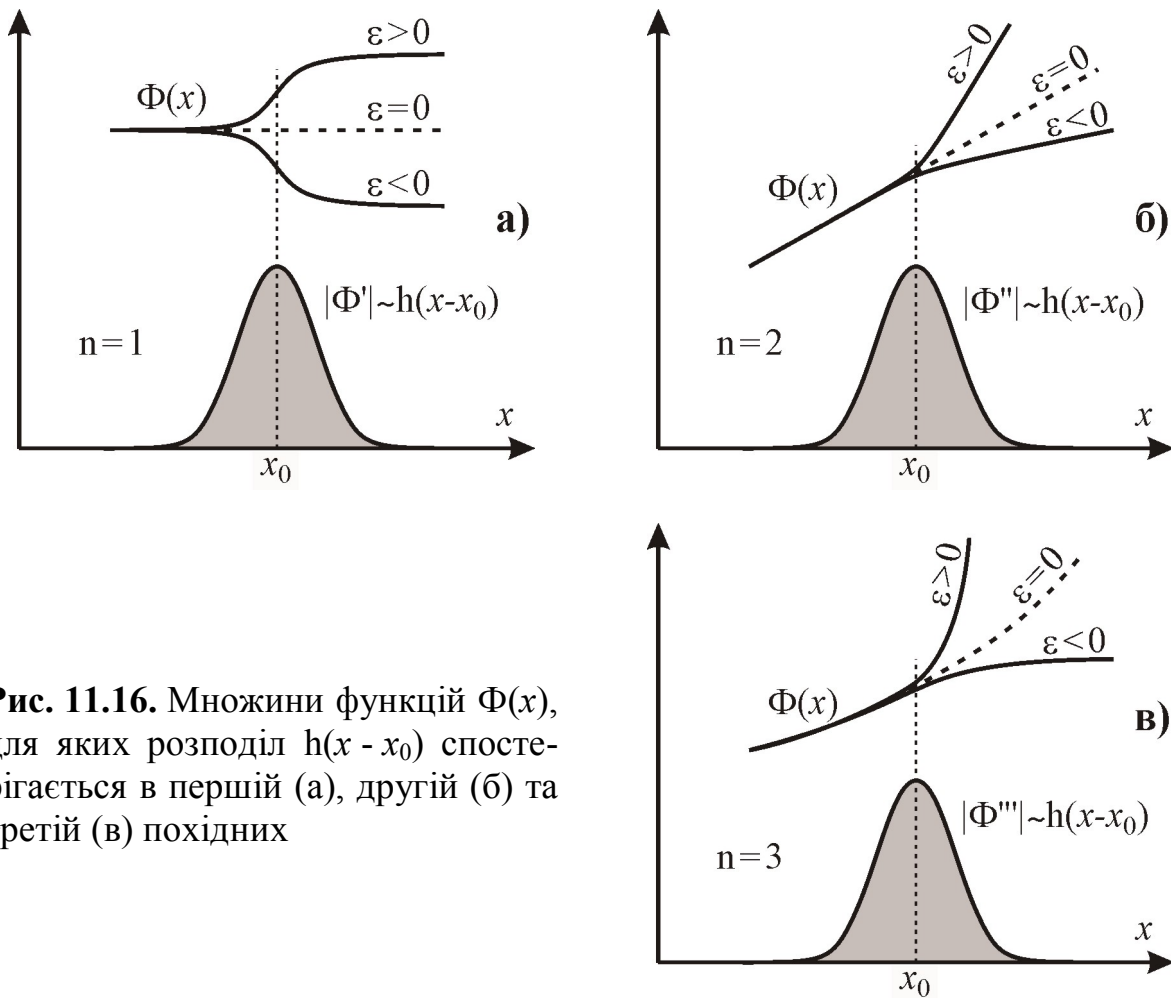
$$|R_0| = \varepsilon \frac{h_0 \sigma (n-1)}{n!} \sigma^{n-1}. \quad (11.3)$$

За умови  $h_0 \cdot \sigma = \text{const}$  можна вважати, що площа розподілу стала, а зі зменшенням ширини  $\sigma$  величина  $R_0$  зменшуватиметься, наближаючись до нуля, оскільки  $\sigma^{n-1}$  також прямує до нуля. Це означає, що внесок залишку  $R_0$  тим менший, чим більш локалізованим є розподіл і чим вищий порядок похідної ( $n$ ).

Відповідно до (11.1), у випадку  $n = 1$  отримуємо сімейство функцій  $\Phi(x)$ , для яких шуканий розподіл  $h(x - x_0)$  міститься уже в першій похідній.

$$\begin{aligned} \Phi(x) &= a_0 + \varepsilon \cdot H(x - x_0), \quad n = 1, \\ \Phi'(x) &= \varepsilon \cdot \frac{d}{dx} H(x - x_0) = \varepsilon \cdot h(x - x_0). \end{aligned} \quad (11.4)$$

Тут саме  $\Phi(x)$  – множина функцій, які близькі до функції вмикання (стрибка) константи  $a_0$  (рис. 11.16, а). Параметрами цієї множини є  $a_0$  і  $\varepsilon$ .



**Рис. 11.16.** Множини функцій  $\Phi(x)$ , для яких розподіл  $h(x - x_0)$  спостерігається в першій (а), другій (б) та третій (в) похідних

У випадку  $n = 2$ , згідно з (11.1), отримаємо множину функцій  $\Phi(x)$ , для яких розподіл  $h(x - x_0)$  спостерігається в другій похідній (рис. 11.16, б). Тут функція  $\Phi(x)$  має вид ламаної в околі точки  $x_0$ .

Якщо  $n = 3$ , то отримаємо вже множину функцій  $\Phi(x)$ , для яких розподіл  $h(x - x_0)$  спостерігається в третій похідній. Тоді функція  $\Phi(x)$  являє собою множину функцій-характеристик з ламаною квадратичною складовою в околі точки  $x_0$  (рис. 11.16, в).

Аналогічно для  $n = 4$  сімейство  $\Phi(x)$  є степеневими функціями з ламаними кубічними складовими, для яких розподіл проявляється вже в четвертій похідній.

Зі збільшенням  $n$  множина функцій  $\Phi(x)$  може бути значно розширена додаванням до  $\Phi(x)$  регулярного полінома  $f(x)$  з нескінченною кількістю членів – рядом Тейлора. При цьому розподіл  $h(x - x_0)$  буде визначатись похідною  $n$ -го порядку і спостерігатись на тлі монотонної зміни похідної  $f^{(n)}(x)$ . Отже, приєднання до функції  $\Phi(x)$  регулярного полінома зі сталими коефіцієнтами не порушує принципу виділення розподілу  $h(x - x_0)$ . Тоді формулу (11.1) можна подати у в кінцевому вигляді так:

$$\Phi(x) = a_0 + a_1(x - x_0) + \frac{1}{2!}a_2(x - x_0)^2 + \dots$$

$$\dots + \frac{(x - x_0)^{n-1}}{(n - 1)!} [a_{n-1} + \varepsilon \cdot H(x - x_0)] + \frac{(x - x_0)^n}{n!} a_n + \dots + R_0 \cdot h_1(x - x_0). \quad (11.5)$$

В цій формулі можна виділити нелінійності двох різних видів. Одна з них – регулярна, властива степеневому ряду зі сталими коефіцієнтами, яка проявляється у всій області задання функції  $\Phi(x)$ . Друга – локальна, яка проявляється у вигляді стрибка  $H(x - x_0)$  в околі точки  $x_0$ .

Комп'ютерний аналіз таких функцій дозволяє без значних зусиль відшукувати порядок похідної, яка визначає розподіл, а використання тестових структур забезпечує моделювання з високою точністю практично всіх фізичних ефектів в елементах структур ВІС. При цьому до найбільш інформативних фізичних параметрів належать:  $m$ -фактор  $p$ - $n$ -переходу, порогова напруга та її температурна стабільність, надпорогові та тунельні струми, напруга зміщення нуля диференційного підсилювача, тепловий опір елемента структури, час життя і рухливість носіїв заряду.

Таким чином, структури ВІС можна ефективно діагностувати шляхом дослідження нелінійності залежності їхніх параметрів (характеристик), при цьому моделюючою функцією параметра доцільно вибирати степеневий ряд Тейлора, коефіцієнти якого можна розглядати як показники надійності. На основі отриманих в такий спосіб показників надійності елементів структур ВІС визначають проектні норми конструкторсько-технологічних обмежень. Електрофізичні параметри, які використовують для отримання показників надійності, отримують шляхом контролю і дослідження структур ВІС та відповідних їм тестових структур.

Тестовий контроль (технологічна САПР) технологічного процесу формування структур ВІС є ефективним аналітичним інструментом суб- та нанотехнологій і передбачає використання тестових структур для діагностування надійності структур ВІС ще на етапі виготовлення кристалів (чіпів). За допомогою тестових структур ефективно реалізують принцип масштабування кристалів, що значно підвищує продуктивність промислового виробництва (вихід придатних структур). Вперше такий процес масштабування було реалізовано на ВІС серії K145 на підприємстві "Родон", м. Івано-Франківськ. Також там було розроблено програмні пакети тестового моделювання для біполярної,  $n$ -МОН,  $p$ -МОН, та КМОН технологій формування структур ВІС.

## **Розділ 12. НВЧ-ПЛАЗМОВЕ ОБРОБЛЕННЯ ТА ДІАГНОСТУВАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ШАРІВ**

Перші публікації щодо плазмохімічних процесів осаджування і травлення матеріалів за допомогою газорозрядної плазми появились ще на початку 1960-х. Однак по-справжньому зацікавились ними з боку електронної промисловості тільки наприкінці 1970-х, коли виникла необхідність створення інтегральних схем з мікронними розмірами елементів. Завдяки своїй вищій технологічності плазмові процеси стали поступово витіснити рідинне хімічне оброблення, зокрема травлення.

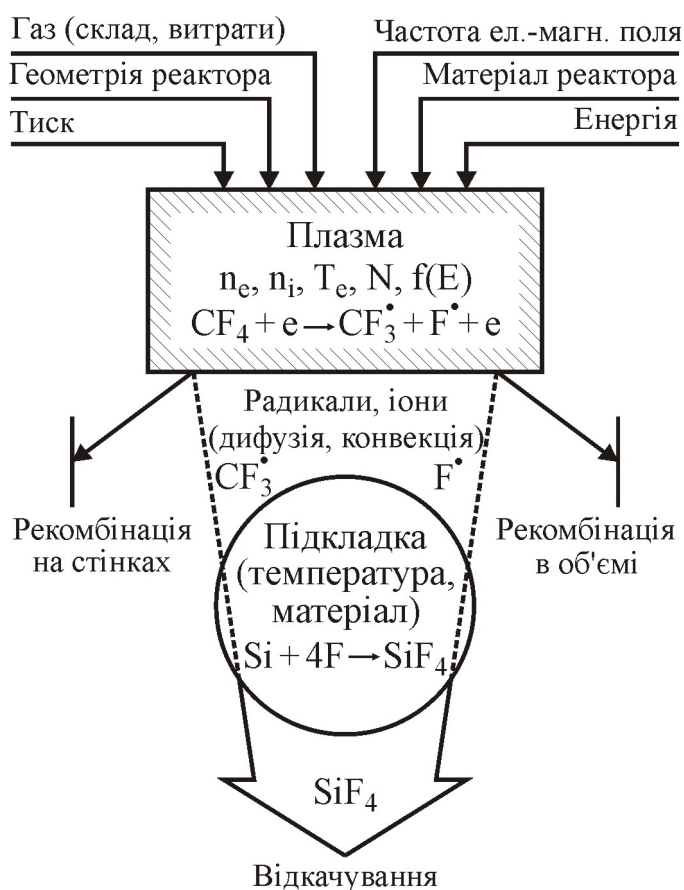
Внаслідок неухильного зменшення розмірів елементів ВІС, першочерговим завданням постало підвищення роздільної здатності плазмових процесів травлення функціональних шарів субмікронних структур ВІС. Тому головна увага приділялась таким плазмохімічним процесам, що забезпечують високу анізотропію оброблення шляхом спрямованої дії іонів на оброблювану поверхню. До них належать, наприклад, такі процеси, які відбуваються в плазмових планарних реакторах чи іонно-променеві плазмові процеси в НВЧ-реакторах електронно-циклотронного резонансу.

На теперішній час спостерігається новий етап розвитку плазмових методів оброблення, а саме методів оброблення в об'ємній плазмі. Тут на перший план висунуто вимоги зниження рівня дефектності та радіаційних пошкоджень в оброблюваних структурах ВІС одночасно з підвищенням анізотропії та селективності травлення. Висока анізотропія досягається за рахунок спрямованого іонного бомбування, а оскільки такі іони зазвичай мають високу енергію, то внаслідок розпорошування поверхневих шарів селективність травлення значно знижується. Крім того, високоенергетичне бомбування функціональних шарів є причиною утворення дефектів в оброблювальних структурах.

Тому особливо актуальним є використання низькоенергетичних хімічно-активних частинок у плазмових процесах травлення чи нанесення плівок в зоні післясвічення плазми, а також для фото-, електронно- та іонно-стимульованих процесів. Відповідно до загальноприйнятої міжнародної термінології, всі ці методи позначаються аббревіатурою NORD (No-Radiation-Damage), як такі методи оброблення, що не призводять до радіаційних пошкоджень функціональних шарів субмікронних структур ВІС. Це вимагає нових підходів до аналізу та вдосконалення плазмових процесів травлення в об'ємній плазмі, в тому числі з використанням методів комп'ютерної діагностики.

### **12.1. Фізико-технологічні особливості плазмових процесів травлення функціональних шарів субмікронних структур ВІС**

Метод оброблення поза зоною плазми (рис. 12.1) полягає в тому, що робочий газ подається в зону плазми, розкладається в ній на хімічно активні частинки (заряджені – іони і незаряджені – радикали), які завдяки дифузії та газовому потоку досягають поверхні пластин, розміщених поза зоною плазми, і вступають у хімічну реакцію з матеріалом пластини на її поверхні,



**Рис. 12.1.** Схема плазмового травлення поза зоною плазми

цьому завдяки накладанню магнітних полів різної напруженості та конфігурації розширюється діапазон тисків ( $10^2 \div 10^{-3}$  Па), за яких відбуваються процеси, та зростає спектр видів і енергій частинок, що діють на оброблювальну поверхню. Відповідним чином у широких межах також змінюються технологічні характеристики (швидкість, селективність та анізотропність).

Склад і енергія частинок, які діють на пластину, залежать від відстані між пластиною та зоною плазми. На рис. 12.2, а показано основні зони післясвічення плазми. Аналогічні явища спостерігаються також у разі припинення генерування плазми. В цьому випадку плазма розпадається не в просторі, а в часі (рис. 12.2, б).

В післясвіченні плазми виділяють три основні зони:

### 1. Зона розпаду плазми:

а) відбувається передавання енергії від електронів до іонів, а далі – до молекул газу за схемою  $E_e \rightarrow E_i \rightarrow E_m$ ; функція розподілу електронів за енергією близька до максвелівської;

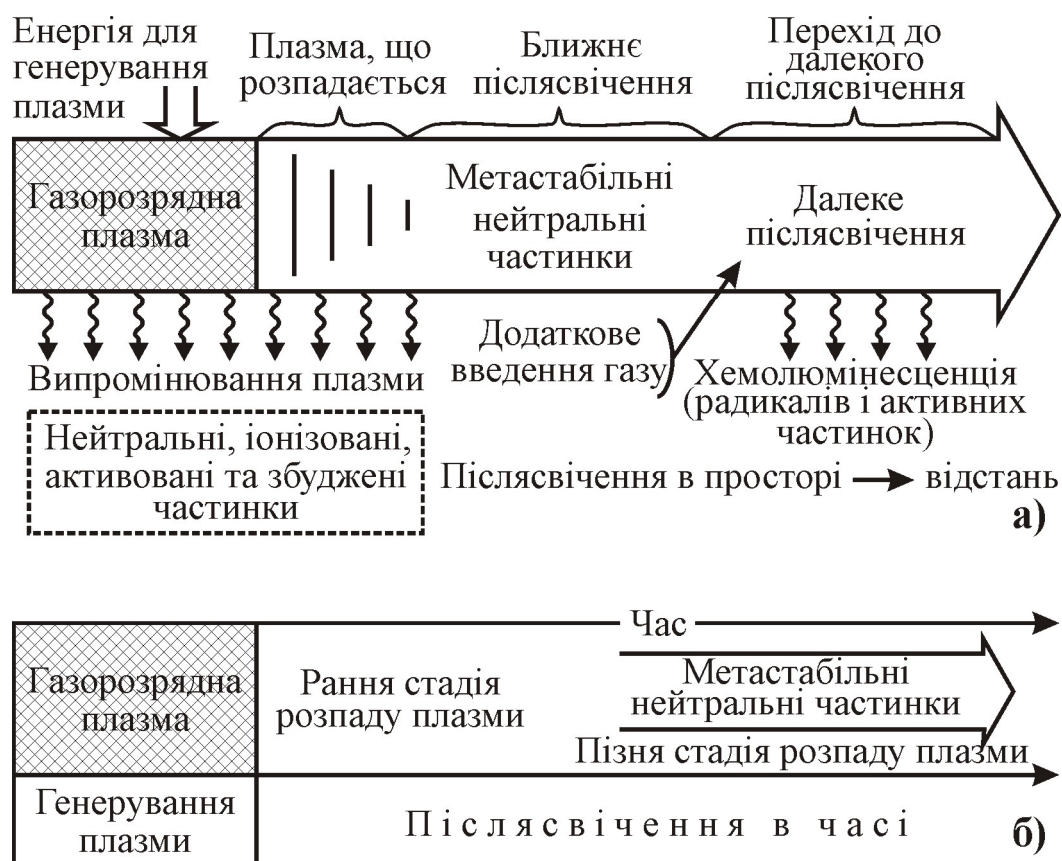
б) зростає відносна роль процесів з низьким енергетичним порогом, таких як прилипання електронів, передавання збудження, дисоціативна рекомбінація іонів та інші, зменшується ймовірність іонного розпорощення поверхні пластини;

утворюючи леткі чи нелеткі продукти (відповідним чином розрізняють травлення або формування нових шарів).

Тут в якості прикладу вибрано процес травлення за допомогою чотирифтористого вуглецю ( $CF_4$ ). Відкачування непродисоційованих молекул первинного газу та непрореагованих радикалів не показано. Радикали та заряджені частинки, які попадають на оброблювану поверхню, мають низьку енергію, тому не руйнують шари структури і не призводять до значного її нагрівання. Заряд, наведений на оброблюваній поверхні поза зоною плазми, також є суттєво меншим, ніж у разі оброблення пластин безпосередньо в плазмі.

Для генерування плазми застосовують газові розряди різних видів – від розряду постійного струму до НВЧ-розряду. При





**Рис. 12.2.** Схема формування зон післясвічення плазми в просторі (а) та в часі (б)

в) концентрації заряджених частинок  $n_e$ ,  $n_i$  швидко спадають головним чином завдяки амбіполярній дифузії та рекомбінації на стінках;

г) зростає відношення концентрації збуджених частинок до концентрації електронів ( $n^*/n_e$ );

д) спадає концентрація збуджених частинок і радикалів з малим часом життя.

## 2. Зона ближнього післясвічення:

а) концентрації  $n_e$ ,  $n_i \approx 0$ , заряджені частинки зустрічаються тільки завдяки вільній дифузії з плазми, що розпадається;

б) концентрація  $n^*$  збуджених частинок з малим часом життя спадає до нуля внаслідок непружних зіткнень;

в) присутні метастабільні нейтральні частинки та радикали з тривалим часом життя.

**3. Зона дальнього післясвічення** характеризується спадом концентрації метастабільних нейтральних частинок і радикалів.

Тут також слід зауважити, що характеристика перших двох зон відповідає "ранній стадії", а третьої – "пізній стадії" розпаду плазми в часі.

Суттєва перевага системи оброблення пластин в зоні післясвічення з потоком газу – це можливість додаткового введення різноманітних газоподібних реагентів у потік, що виходить із плазми, наприклад, в далеке післясвічення. В результаті хімічних реакцій цих реагентів з атомами та

радикалами плазми утворюються нові активні частинки. Такі гомогенні реакції можуть супроводжуватись інтенсивною хемілюмінесценцією, спектр якої використовують для хімічного аналізу. Можливість контролю та зміни складу і швидкості потоку газу, а також способу розміщення підкладок зі структурами відносно плазми забезпечує високу ефективність керування плазовими процесами осаджування та травлення.

Розглянемо тепер оброблення підкладок у потоці газу через плазму та співвідношення між конвекційним і дифузійним перенесенням частинок. Потік газу через плазму впливатиме на процес осаджування на підкладку чи її травлення тоді, коли перенесення активних частинок потоком газу з плазми до підкладки буде зрівноважене з перенесенням за рахунок дифузії. Сумарна густина потоку частинок, наприклад, сорту "а", визначається, як:

$$\vec{j}_a = n_a \vec{v}_a - D_a \cdot \text{grad } n_a, \quad (12.1)$$

де  $n_a$ ,  $\vec{v}_a$ ,  $D_a$  – концентрація, швидкість напрямленого руху та коефіцієнт дифузії активних частинок відповідно.

Оцінимо перенесення активних частин потоком газу. Швидкість спрямованого руху активних частинок  $\vec{v}_a$  дорівнює швидкості потоку газу:

$$\vec{v}_a = \vec{v} = Q / PA, \quad (12.2)$$

де  $Q$  – витрати газу;  $P$  – тиск;  $A$  – площа перерізу потоку в розрядній камері.

Типові витрати газу для плазових процесів становлять  $Q = 160 \text{ м}^3/\text{хв} = 2,6 \cdot 10^5 \text{ см}^3 \text{ Па/с}$  (за стандартних умов плазового процесу). Якщо задати площу перерізу розрядної камери  $A = 10 \text{ см}^2$ , тиск  $P = 130 \text{ Па}$ , то отримаємо  $v_a = 200 \text{ см/с}$  (концентрація активних частинок  $n_a = 3,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ). Враховуючи, що ступінь дисоціації молекул газу на активні частинки становить від одиниць відсотків до 70% всіх молекул газу, визначаємо густину конвекційного потоку активних частинок під тиском  $P = 130 \text{ Па}$ :

$$\begin{aligned} n_a \cdot v_a &= (0,05 \div 0,7) \cdot 3,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \cdot 200 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1} = \\ &= (0,35 \div 4,9) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{с}^{-1}. \end{aligned} \quad (12.3)$$

Перенесення активних частинок за рахунок дифузії  $D_a \cdot \text{grad } n_a$  для одновимірного випадку становитиме  $D_a \cdot (dn_a/dx)$ . Складність оцінювання полягає в тому, що  $D_a \cdot (dn_a/dx)$  дуже залежить від умов проведення плазмо-хімічного процесу. Спробуємо здійснити таке оцінювання для типових умов плазових процесів. Характерний розподіл концентрації активних частинок  $n_a$  демонструє рис. 12.3. Швидкість потоку газу може суттєвим чином впливати на такий розподіл, зокрема на положення  $(n_a)_{\text{max}}$ , і навіть на його величину. Час перебування молекул газу в розряді становить  $\tau_r = PV/Q$ , де  $V$  – об'єм розрядної камери, і зменшується зі зростанням швидкості потоку  $v$ . Швидкість генерування частинок стала і залежить від параметрів розряду. З того, що за стаціонарних умов швидкість генерування повинна бути рівна швидкості відведення частинок із плазми, випливає, що зі збільшенням швидкості  $v$  повинен зменшуватися також дифузійний потік та відповідна

йому величина градієнту концентрації активних частинок.

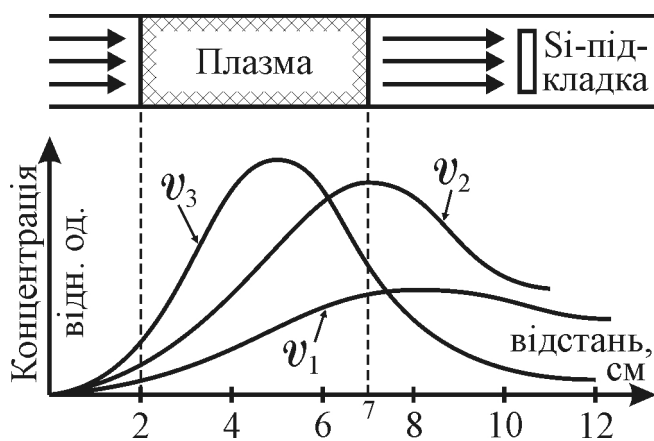
Якщо зменшення концентрації апроксимувати прямою лінією та врахувати, що  $n_a$  зменшується приблизно в 10 разів на відстані  $2 \div 10$  см від плазми, то отримаємо  $dn/dx = (0,1 \div 2,5) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-4}$ . Коефіцієнт дифузії при цьому становитиме приблизно  $100 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , а отже, густина потоку буде рівна  $(0,1 \div 2,5) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

З порівняння отриманих величин густин дифузійного і конвекційного потоків видно, що за умови тиску 130 Па обидва потоки приблизно однаково впливають на перенесення активних частинок із плазми до оброблюваної пластини. Однак зі зменшенням тиску картина змінюється. Відомо, що  $D_a = (1/3) \cdot v_T \cdot \eta$ , де  $v_T$  і  $\eta$  – середня швидкість теплового руху і середня довжина вільного пробігу активних частинок відповідно. Зниження тиску до 13 Па призводить до зростання коефіцієнта дифузії в 10 разів і відповідно до зростання дифузійного потоку тоді, як конвекційне перенесення сповільнюється в зв'язку зі зменшенням  $n_e$ . В цьому разі співвідношення між дифузією і конвекцією становитиме  $D_a \cdot \text{grad } n_a / (n_a \cdot v_a) \approx 100$ . Звісно, з підвищенням тиску спостерігатиметься зворотне явище, тобто переважання конвекції над дифузією.

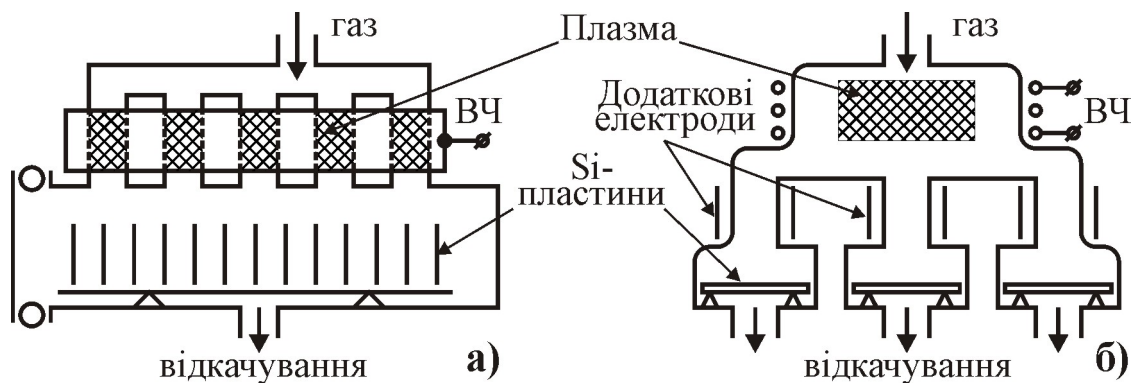
Таким чином, умовною межею можна вважати тиск  $70 \div 130$  Па, вище якого конвекційне перенесення активних частинок потоком газу стає основним механізмом їх транспортування до підкладки. Тому до пристроїв плазмового оброблення з використанням потоку газу через плазму можна віднести пристрої, робочий тиск яких перевищує цю межу.

Розглянемо тепер конструкції реакторів плазмового оброблення. В мікроелектронній технології реактори з потоком газу через плазму вперше були застосовані в 1970-х. Такі реактори призначалися для групового оброблення пластин, які могли розташовуватись як паралельно, так і перпендикулярно потоку газу (рис. 12.4). Однак ці реактори не набули широкого застосування через ряд суттєвих недоліків. Основним недоліком реактора, схему якого демонструє рис. 12.4, а, є висока нерівномірність оброблення, зумовлена зміною складу газу під час його переміщення вздовж пластин, що пов'язано з рекомбінацією та хімічними реакціями активних частинок.

Недоліком реактора, показаного на рис. 12.4, б, є низька швидкість травлення. Для зменшення релаксації хімічно активних частинок під час їх переміщення з розрядної камери до пластин використовуються додаткові електроди або магніти, які створюють коаксіальне магнітне поле. Однак і в цьому випадку не вдається досягнути необхідних швидкостей травлення.



**Рис. 12.3.** Розподіл концентрації активних частинок уздовж реактора для різних швидкостей робочого газу:  $v_1 > v_2 > v_3$



**Рис. 12.4.** Схеми реакторів з потоком газу через плазму для групового оброблення кремнієвих пластин

Крім того, обидва реактори мають ще один великий недолік – неоднорідність травлення за площею пластини.

Тому на зміну таким реакторам було розроблено реактори з індивідуальним обробленням пластин. Тут контроль кожної окремої пластини дозволяє звести до мінімуму втрати по операційному блоку. Основною вимогою до всіх реакторів індивідуального оброблення пластин є здатність матеріалу структури ВІС до швидкого оброблення. Такі реактори забезпечують продуктивність на рівні 100 пл./год.

Швидкість оброблення (осаджування чи травлення) стрімко спадає в міру віддалення пластини від зони плазми. Величина такого спаду залежить від швидкості рекомбінації радикалів в об'ємі та на стінках реактора. Крім того, на величину спаду суттєво впливає вид робочого газу і добавки до нього, а також матеріал стінок реактора – тут, зазвичай, використовують кварц, алюміній, сапфір чи фторопластове покриття. Швидкість оброблення визначається розподілом концентрації радикалів (рис. 12.3) та іонів у зоні післясвічення плазми, який має вигляд:

$$n(x) = n_0 \cdot \exp(-Q \cdot x / \mathcal{V}), \quad (12.4)$$

де  $Q$  визначає коефіцієнт дифузії,  $n_0$  – концентрацію активних частинок на межі плазмової зони,  $\mathcal{V}$  – швидкість потоку газу.

Конструкції реакторів індивідуального оброблення з ВЧ-збудженням розряду показані на рис. 12.5. Реактор конусної форми (рис. 12.5, а) передбачає достатньо високий рівень активації, що разом зі значною густиною виходу активних частинок (радикалів) забезпечує високу швидкість та рівномірність травлення. За допомогою металевої сітки прозорістю 30 ÷ 50%, що розділяє зону плазми і оброблення, локалізують заряджений компонент плазми.

У реакторі, показаному на рис. 12.5, б, розряд локалізується в зоні редуктора за умов тиску  $10^2 \div 10^3$  Па та швидкості потоку газу до 10 см/с. Віддалення зони плазми від зони оброблення дозволяє застосовувати потужніший розряд, що забезпечує значну концентрацію радикалів у газовому потоці та усуває безпосередню дію плазми на Si-пластину зі

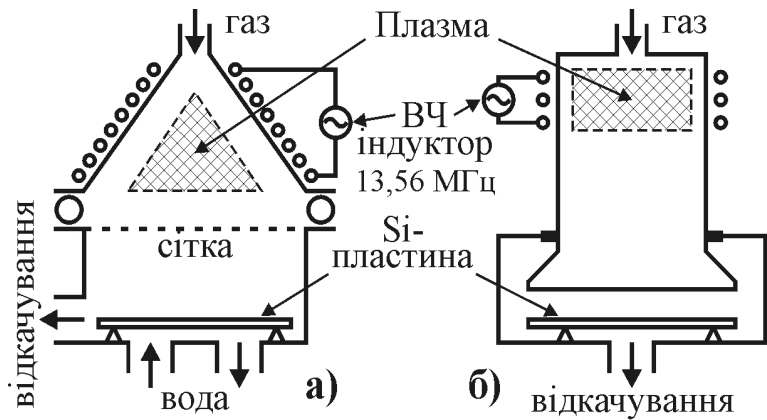
структурами ВІС.

Якщо збуджувати плазму постійним або низькочастотним ( $\omega = 50$  Гц) струмом, то можна отримати простішу та надійнішу конструкцію реактора і допоміжних систем. Однак у цьому випадку слід застосувати спеціальні екрани, форми та матеріали електродів. Для живлення таких реакторів використовують автономне промислове джерело "Істра", яке встановлюють безпосередньо на фланці камери вакуумного обладнання чи устаткування ПХТ "Вертикаль".

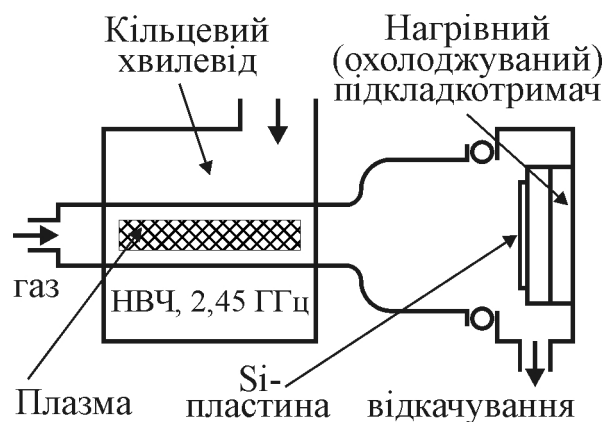
До його складу входять два вмонтовані екранні електроди та колектор для окремого подання газової суміші в зону розряду.

Значні переваги, порівняно з ВЧ-збудженням плазми, дає застосування НВЧ-збудження. В реакторах такого типу (рис. 12.6) густина плазми для однакових потужностей розряду може бути набагато вищою, ніж у разі збудження плазми ВЧ-випромінюванням (рис. 12.5) або за допомогою постійного струму. Такі реактори забезпечують вищу швидкість оброблення і можуть працювати в ширшому діапазоні тисків. Одночасно знижується рівень дефектності оброблюваних структур завдяки зменшенню енергії заряджених частинок і підвищенню чистоти процесу в розрядній зоні.

Залежно від виду використовуваного газу, реактори з ВЧ-збудженням можна застосовувати як для отримання шаруватих структур, так і для плазмохімічного травлення. Формування шарів відбувається або внаслідок хімічної реакції між утвореними у плазмі радикалами та молекулами газу з накопиченням нелетких продуктів на поверхні (наприклад Si чи  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), або в процесі хімічної взаємодії таких радикалів безпосередньо з поверхнею (окиснення Si до  $\text{SiO}_2$ ). Температура пластин у процесі осаджування шарів може бути досить низькою і зазвичай становить  $300 \div 550$  К, завдяки чому вдається уникнути виникнення нерівностей на поверхні Si-пластин. У звичайних системах осаджування з газової фази, які працюють за температур до 630 К, виникнення таких нерівностей є типовим.



**Рис. 12.5.** Реактори з потоком газу для індивідуального оброблення Si-пластин з ВЧ-збудженням розряду ( $\omega = 13,5$  МГц)



**Рис. 12.6.** Реактор для індивідуального оброблення Si-пластин з потоком газу через плазму НВЧ-розряду

Травлення в реакторах з потоком газу можливе тільки для тих матеріалів, які утворюють леткі сполуки з радикалами, а саме для Si та його сполук Mo, W, V, Nb, Ta і Ti. В технології ВІС реактори високого тиску з потоком газу застосовують, головним чином, для травлення полі-Si та Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на підшарі SiO<sub>2</sub>, оскільки за відсутності заряджених частинок та незначного потоку тепла з боку плазми досягається достатньо висока селективність травлення (> 8). Обмежений потік тепла з зони активації в зону оброблення також сприяє високій стійкості фоторезистивної маски в літографічному процесі та стабільності температури пластин.

**Таблиця 12.1.** Промислове устаткування для оброблення пластин поза зоною плазми з потоком газової суміші

№ п/п	Модель устаткування, фірма	Характеристика реактора	Призначення, операція	Тип розряду	Робочий газ	Тиск Па	Продуктивність пл./год.
1	Afterglow Machine Technology Inc., США	Вертикальна плазма над підкладкою	Видалення фоторезисту	НВЧ, 2,45 ГГц	O <sub>2</sub> + додатки, N <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, SF <sub>6</sub> , CF <sub>4</sub>	130 ÷ 750	40 ÷ 100
2	Afterglow /CVD	Вертикальна плазма над підкладкою	Нанесення SiO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	НВЧ, 2,45 ГГц	SiH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Ar	130 ÷ 750	40 ÷ 100
3	NORD, Emergent Technologies, США	Плазма генерується збоку, розміщення пластин горизонтальне	Видалення фоторезисту	НВЧ, 2,45 ГГц	O <sub>2</sub> + додатки	130 ÷ 750	60 ÷ 100
4	"Плазма 125 Н", Росія	Вертикальне розміщення, плазма над підкладкою: а) конусна розрядна камера	Травлення полі-Si, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Видалення фоторезисту	ВЧ, 13,56 МГц	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	70	50 ÷ 100
		б) циліндрична розрядна камера	Видалення фоторезисту	ВЧ, 13,56 МГц	O <sub>2</sub> + CF <sub>4</sub> +Ar	10 <sup>2</sup> ÷ 10 <sup>3</sup>	100
5	"Вертикаль-1", Росія	Пластини розміщені вертикально	Травлення полі-Si,	НЧ, 50 Гц	SF <sub>6</sub> +O <sub>2</sub> , CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	20 ÷ 90	80 ÷ 100
6	"Вертикаль-2", Росія	Пластини розміщені вертикально	Видалення резисту, поліміду	НВЧ, 2,45 ГГц	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> Xe, CF <sub>6</sub> , CF <sub>4</sub>	100 ÷ 200	100

У разі примусового підігріву пластин до  $470 \div 525$  К спостерігається ефективно видалення (до 2 мкм/хв) фоторезистивних шарів у потоці активованого кисню та водню. Такому методу видалення фоторезисту останнім часом приділяють особливу увагу, оскільки внаслідок незначного впливу заряджених частинок цей метод забезпечує видалення масок з тонких діелектричних шарів без їх пошкодження, що особливо важливо для формування субмікронних структур ВІС з рівнем інтеграції  $1 \div 64$  Мбіт.

У 1995-96 роках фірми Afterglow (відділення фірми Machine Technology Inc., США) і Emergent Technologies Inc. (США) розпочали серійний випуск обладнання для оброблення пластин у зоні післясвічення плазми. На перших порах таке обладнання використовувалось для видалення фоторезисту і забезпечувало продуктивність  $50 \div 100$  пл/год. Далі було розроблено устаткування для нанесення діелектричних шарів  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Afterglow/CVD, а пізніше – устаткування плазмохімічного травлення для арсенідгалієвої технології. Параметри та характеристики сучасного промислового обладнання для оброблення пластин поза зоною плазми зведено в табл. 12.1.

Основною проблемою, яка виникає під час травлення в реакторах з низьким вакуумом ( $70 \div 1300$  Па), є низька анізотропія травлення  $v_{\text{норм}}/v_{\text{бічне}} = 2 \div 3$ , що пов'язано з хімічним характером травлення радикалами, які невпорядковані за напрямом руху. Тому таке устаткування застосовують для розмірного травлення у разі формування структур ступеня інтеграції до 1 Мбіт, а у разі вищого ступеня інтеграції – для "м'якого" селективного дотравлювання функціональних шарів.

### 12.1.1. Оброблення імпульсною плазмою

Принциповою особливістю оброблення в імпульсній плазмі є те, що збудження плазми здійснюється короткими потужними розрядами (тривалість імпульсу  $\sim 200$  мкс з частотою  $25 \div 125$  Гц), а оброблювана пластина більшу частину часу перебуває в післясвіченні плазми, яка розпадається з часом. Незважаючи на високу імпульсну потужність розряду (десятки кВт), який забезпечує практично повну дисоціацію робочого газу, середня потужність плазми є досить низькою і не спричиняє суттєвого нагрівання пластини. При цьому процеси осаджування і травлення шарів можна здійснювати за кімнатних і навіть за від'ємних (до  $-15$  °С) температур пластин.

Низька температура пластин ще не означає, що заряджені частинки, які бомбують оброблювану поверхню, мають низьку енергію. Навпаки, енергія частинок, зазвичай, є значно вища, ніж у разі оброблення в звичайній плазмі. Так, у випадку низьких тисків ( $P \leq 0,13$  Па) енергія електронів становить всього декілька еВ. Така енергія досягається в початковий момент імпульсу ( $t \leq 0,1$  мкс), тобто в момент запалювання плазми. Однак завдяки високому потенціалу зміщення на підкладкотримачі енергія іонів, що бомбують пластину, вже є суттєвою. Наприклад, у випадку тиску 33 Па, тривалості імпульсів 200 мкс, потужності 50 кВт в імпульсі з частотою 50 Гц, потенціал зміщення діодного реактора достатньо високий і становить  $\approx 2,5$  кВ.

Перевагою оброблення в імпульсній плазмі, крім низької температури

оброблюваних пластин, є також те, що в інтервалі між імпульсами відбувається повна заміна газу в реакторі. Однак переміщення самого газу впродовж дії імпульсу є незначним. Таким чином, не відбувається збіднення газу активними частинками, що забезпечує високу стабільність процесу. До того ж для кожного імпульсу можна вибрати свій газ-реагент, що дає додаткову можливість для формування комбінаційних чи багатошарових плівок надграток в арсенідгалієвій технології. Для практичної реалізації заміни газу між імпульсами, частота цих імпульсів не повинна перевищувати 45 Гц, оскільки використовувані засоби відкачування та швидкодіючі шибери не можуть забезпечувати швидшу заміну газу.

Оброблення в імпульсній плазмі здійснюється за допомогою тих же реакторів, які застосовують для звичайного плазмового оброблення, конструкції яких добре відомі: в реакторах діодного типу з ємнісним збудженням плазми та в реакторах об'ємного типу з індуктивним збудженням розряду. У разі використання діодних реакторів слід звертати увагу на конструкцію електродів для запобігання виникнення дугового розряду під час потужних імпульсів. Для цього, зокрема, рекомендується в якості матеріалу електродів використовувати чисту мідь, яка менш хімічно стійка, ніж нержавіюча сталь, і, крім того, має дуже високу теплопровідність та низьку термоелектронну емісію, що зменшує щонайменше на порядок імовірність виникнення дугових розрядів.

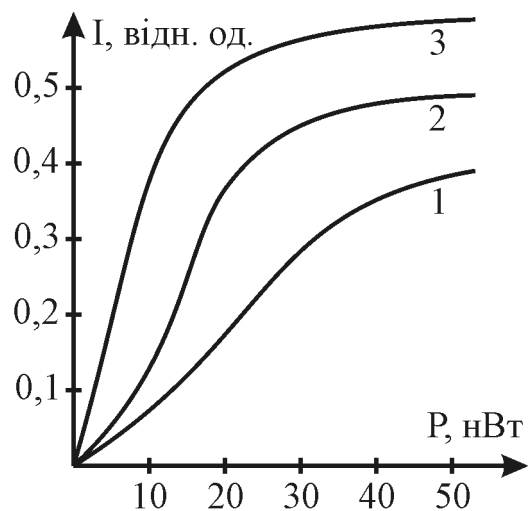
В реакторах об'ємного типу (циліндричний реактор з ВЧ-індуктором довкола нього) потужність здебільшого виділяється поблизу стінок реактора. Тому саме там слід розміщувати підкладки кремнію чи арсеніду галію. В центрі реактора, навпаки, важко досягнути достатню швидкість осаджування чи травлення. Табл. 12.2 демонструє умови нанесення плівок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  і  $\text{SiO}_2$  в об'ємному реакторі, які використовують для формування субмікронних структур.

**Таблиця 12.2.** Умови імпульсного оброблення для осаджування  $\text{SiO}_2$  та  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в діодних реакторах

№ п/п.	Параметр	Одиниця вимірювання	Величина	Примітка
1	Робочий тиск	Па	6,65 ÷ 39,9	Швидкість осаджування > 0,25 мкм/хв, T = 15 ÷ 25 °C
2	Частота імпульсів	Гц	30 ÷ 60	
3	Потужність в імпульсі	кВт	1 ÷ 50	
4	Тривалість імпульсу	мкс	100 ÷ 300	
5	Напруга зміщення на підкладці	В	2500 ÷ 3000	
6	Частота ВЧ-напруги	МГц	13,56	



Плівки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  та  $\text{SiO}_2$ , отримані з газових сумішей  $\text{SiH}_4+\text{N}_2$  та  $\text{SiH}_4+\text{CO}_2$  за вказаних у табл. 12.2 умов та кімнатної температури пластин, мають такі ж характеристики, як і плівки, отримані стандартними плазовими методами за температури вищої 660 К. Швидкість осаджування плівки становила 0,3 мкм/хв, потужність в імпульсі – не вища 40 ÷ 50 кВт, оскільки для такого рівня потужності спостерігається максимум дисоціації, а зі збільшенням потужності вище вказаного рівня ступінь дисоціації далі не зростає. Величину цього рівня потужності можна оцінити з рис. 12.7, який показує зміну інтегральної інтенсивності спектральних ліній, що відповідають атомам азоту, кремнію і вуглецю у робочому газі, який містить азот, силан і метан відповідно. З графіка видно, що насичення настає, якщо потужність становить 30 ÷ 40 кВт.



**Рис. 12.7.** Залежність спектральної інтенсивності випромінювання від імпульсної потужності діодного реактора: 1) N-лінія ( $\text{N}_2$ ) 582,9 нм; 2) C-лінія ( $\text{CH}_4$ ) 247,9 нм; 3) Si-лінія ( $\text{SiH}_4$ ) 288,1 нм

У цих же реакторах можна здійснювати також плазмохімічне травлення. В цьому разі характеристики імпульсної плазми та конструкції реакторів для травлення принципово не відрізняються від аналогічних характеристик і параметрів реакторів для осаджування плівок. Однак процес травлення надзвичайно залежить від тривалості імпульсів  $t_i$ , періоду їх повторення  $T$  і співвідношення  $t_i$  з часом життя радикалів  $\tau_a$ . Ці величини впливають на такі параметри процесу травлення, як швидкість, анізотропність та селективність.

Якщо тривалість імпульсів та період їх повторення набагато більші, ніж час життя радикалів ( $\tau_a \ll t_i$  і  $\tau_a \ll T$ ), то післясвічення відіграє незначну роль у процесі травлення, оскільки травлення відбувається в плазмі під час імпульсу, а сумарна швидкість травлення визначається співвідношенням:

$$v_{\text{тр}} = v_{\text{тр}}^0 (t_i / T), \quad (12.5)$$

де  $v_{\text{тр}}^0$  – швидкість травлення в неперервній плазмі.

Якщо ж навпаки, час життя радикалів набагато більший, ніж тривалість  $t_i$  та період імпульсів ( $\tau_a \gg t_i$  і  $\tau_a \gg T$ ), то травлення в післясвіченні стає переважаючим над травленням упродовж дії короткочасних імпульсів плазми і відбувається без підведення енергії за рахунок накопиченої енергії радикалів. Це означає, що не підвищуючи сумарної потужності збудження плазми, можна значно збільшити швидкість травлення (на практиці більш, ніж у 5 разів).

Оброблювана пластина зазвичай перебуває під деяким потенціалом відносно плазми. Це може бути потенціал автозміщення або потенціал,

створений додатковою напругою зміщення до пластини. Величина цього потенціалу, залежно від співвідношення між  $\tau_a$ ,  $t_i$  і  $T$ , впливає на загальні характеристики травлення. Якщо імпульси збудження короткі порівняно з часом життя радикалів ( $t_i \ll \tau_a$ ), то роль післясвічення стає визначальною, що призводить до ізотропного та селективного травлення. (Тут іонне бомбування не відіграє суттєвої ролі, оскільки іони зникають упродовж декількох мілісекунд після припинення імпульсу). Якщо  $t_i \gg \tau_a$ , тоді визначальним у процесі травлення в плазмі стає іонне бомбування, а процес травлення характеризується анізотропністю та низькою селективністю. Таким чином, змінюючи тривалість імпульсів  $t_i$  (залежно від  $\tau_a$ ) та частоту модулювання (період  $T$ ), можемо без переривання процесу травлення переходити від ізотропного селективного режиму до анізотропного з малою селективністю. Такі можливості є надзвичайно важливі для процесу профілювання контактних вікон у субмікронній технології.

Наприклад, для травлення легованого полікремнію та діоксиду кремнію застосовують імпульсну плазму  $SF_6$ . Час рекомбінації атомарного фтору становить 50 мс. Керуючи співвідношенням між безпосередньою дією плазми та післясвіченням розряду, можемо змінювати ступінь анізотропії травлення кремнію (без зміни складу газової суміші) від ізотропного травлення ( $t_i \ll 50$  мс) до анізотропного ( $t_i \gg 50$  мс). При цьому селективність травлення полі-Si/SiO<sub>2</sub> також змінюється в межах від 100 до 10 (без потенціалу зміщення на підкладкотримачі) або в межах від 30 до 3 ÷ 5 (з потенціалом зміщення в 100 В).

### 12.1.2. Оброблення струменем плазми, що розпадається

Достатньо високих швидкостей осаджування плівок (10 мкм/хв та вищих) можна досягнути з використанням струменя плазми, що генерується в отворі порожнистого ВЧ-електрода та розпадається в процесі свого переміщення в бік підкладки. Схема реактора, який працює за таким принципом, показана на рис. 12.8. Розряд збуджується за допомогою ВЧ-напруги, прикладеної до електродів реактора. Електрод, що формує струмінь, має отвір діаметром 1 ÷ 5 мм, через який газова суміш (газ) подається в реактор. При цьому тиск в отворі майже в 10 разів вищий, ніж у реакторі. Оскільки діаметр отвору менший від довжини ВЧ-хвилі, то розряд всередині отвору не може збуджуватися ВЧ-полем. Однак, якщо рівень ВЧ-потужності перевищує 20 Вт, то виникає стале зміщення в декілька сотень вольт, яке є причиною розряду в порожнистому катоді. Генерована в такий спосіб інтенсивна плазма струменем спрямовується до оброблюваної підкладки. Вздовж осі поширення струменя досягається надзвичайно висока швидкість осаджування шарів. Те, що на форму і напрям руху струменя ні форма ВЧ-електрода, ні додаткове поле не впливають, свідчить про те, що струмінь є плазмою, яка розпадається, а післясвічення виводиться з порожнистого катоду – отвору ВЧ-електрода.

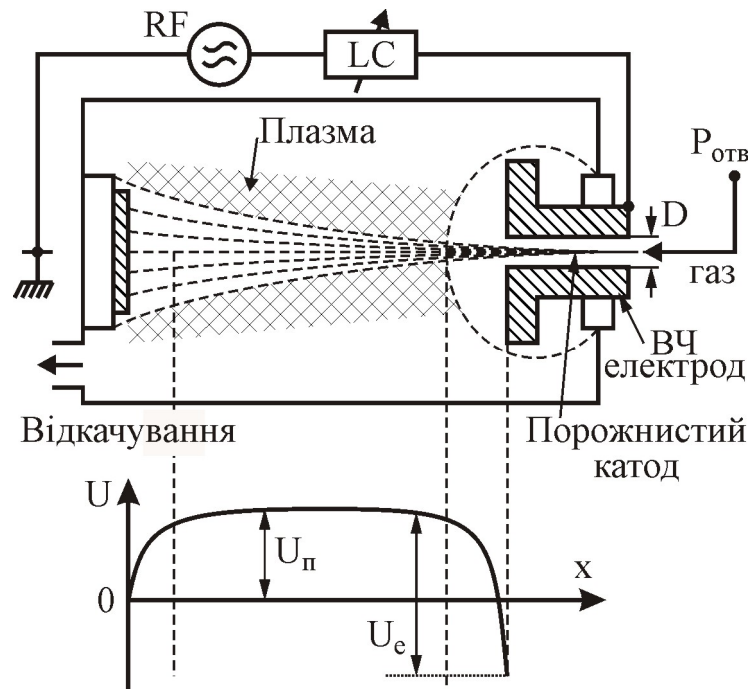
Основні характеристики розряду в такому реакторі мають значення:

– тиск в реакторі  $P_p$ , Па 50 ÷ 250;

– тиск всередині каналу отвору (на вході) $P_{отв}$	$10 P_p$ ;
– витрати газу, $см^3/хв$	$60 \div 600$ ;
– швидкість потоку газу через отвір (форсунку) $v$ , $см/с$	$10^4 \div 10^5$ ;
– ВЧ-потужність, Вт	$50 \div 150$ ;
– потенціал зміщення на ВЧ-електроді $U_e$ , В	$100 \div 700$ ;
– потенціал плазми відносно землі $U_n$	$(U_e \cdot S_e) / S_3$

(тут  $S_e$  – площа електрода,  $S_3$  – площа заземленої поверхні реактора). Частота ВЧ-напруги становить 27,12 МГц. Для осаджування плівки нітриду кремнію використовувалась 3%-ва суміш  $N_2 + SiH_4$  ( $Si_2H_6$ ) в аргоні.

Такий процес плазмового осаджування забезпечує надзвичайно високі швидкості формування плівок (до 1 мм/хв), чого досягти іншими методами неможливо. Швидкість нарощування, наприклад,  $Si_xH_y$  з початкової суміші  $N_2/SiH_4 + Ar$ , залежить також від ВЧ-потужності та сягає максимуму для її значень від 40 до 60 Вт. Суттєвим недоліком нанесення плівок у реакторі з плазмою, що розпадається (рис. 12.8), є високий ступінь неоднорідності нарощування, який можна усунути у разі використання ВЧ-електрода з декількома форсунками однакового діаметру та обертання підкладки довкола осі поширення плазми.



**Рис. 12.8.** Схема реактора для оброблення пластин струменем плазми, що розпадається, а також розподіл потенціалу вздовж осі реактора

У більшості випадків цей процес використовують не стільки для осаджування, скільки для травлення субмікронних структур. Пристрій для травлення струменем плазми низького тиску, яка розпадається, аналогічний пристрою для осаджування шарів (рис. 12.8). Цей пристрій дозволяє отримувати високу концентрацію радикалів поблизу поверхні, що підлягає травленню. Швидкість травлення, наприклад кремнію, може сягати 1 мм/хв, що приблизно на два порядки вище, ніж для відомих методів плазмового травлення. Умови розряду та геометрія пристрою сильно впливають на процес травлення. Форма лунки травлення та максимум швидкості травлення залежать від потужності ВЧ-випромінювання, яке застосовується для генерування розряду. Встановлено, що швидкість травлення кремнію в суміші  $Ar + SF_6$  зменшується зі збільшенням повного тиску. Реактор та процес травлення кремнію в ньому мали такі характеристики:

– ВЧ-потужність на частоті 13,56 МГц	100 ÷ 200 Вт;
– основна робоча суміш газів	Ar (газ-носієй) + SF <sub>6</sub> ;
– витрати Ar	30 ÷ 130 см <sup>3</sup> /хв;
– витрати SF <sub>6</sub>	6 ÷ 26 см <sup>3</sup> /хв;
– витрати інших активних газів: CF <sub>4</sub>	12 см <sup>3</sup> /хв;
NF <sub>3</sub>	48 см <sup>3</sup> /хв;
– повний робочий тиск у вакуумній камері	65 ÷ 95 Па;
– час травлення	від 0,5 до 4 хв.

ВЧ-електрод діаметром 20 мм виготовляли з алюмінію (або нержавіючої сталі), а його конструкція передбачала водяне охолодження. Отвір в електроді мав діаметр 0,5 мм та довжину 5 мм. Для розміщення кремнієвої пластини використовували алюмінієвий тримач, який перебував під плаваючим потенціалом або ж був заземлений. Крім того, під час роботи також досліджувався вплив кисню з витратами 10 см<sup>3</sup>/хв (див. табл. 12.3).

**Таблиця 12.3.** Порівняльна швидкість травлення моно-Si струменем плазми, що розпадається, в різних газових сумішах

№ п/п.	Газова суміш	Швидкість травлення, мкм/хв	Характеристика об'єкта травлення	Примітка (застосування)
1.	Ar+SF <sub>6</sub> +O <sub>2</sub>	32	Вузька лунка травлення	Ізолуючі канавки, наскрізні отвори
2.	Ar+SF <sub>6</sub>	22	Середній нахил стінок лунки	Профілювання контактів
3.	Ar+CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	13	Широка лунка з плоским дном	Мезаструктура для епітаксії
4.	Ar+CF <sub>4</sub>	0	Утворення захисної вуглецевої плівки	Захисна плівка вуглецю
5.	Ar+NF <sub>3</sub> +O <sub>2</sub>	2	Дуже широка і міцна лунка	Планаризація рельєфу
6.	Ar+NF <sub>3</sub>	0 ÷ 1	Нестабільний процес травлення	Процес неефективний

Потенціал плазми  $U_p$  становив 10 ÷ 50 В, у чистому аргоні  $U_p = 15$  В при ВЧ-потужності 100 Вт, а в суміші Ar+SF<sub>6</sub>  $U_p = 1,5$  В (потужність 150 Вт). Оскільки травлення кремнію в чистому аргоні не відбувається, то це ще раз підтверджує той факт, що травлення здійснюється низькоенергетичними іонами, тобто використання чистого аргону в якості транспортного газу є оправданим.

Недоліками цього процесу є розпилення отвору електрода та його заряджання до значного потенціалу, а також високий ступінь нерівномірності травлення, що вимагає застосування форсунок зі значною кількістю отворів. Такий плазмовий процес можна використовувати для травлення наскрізних отворів в кремнієвих чи арсенідгалієвих структурах, а у разі осаджування – для формування локальних шарів на структурах та на рамках вивідних.

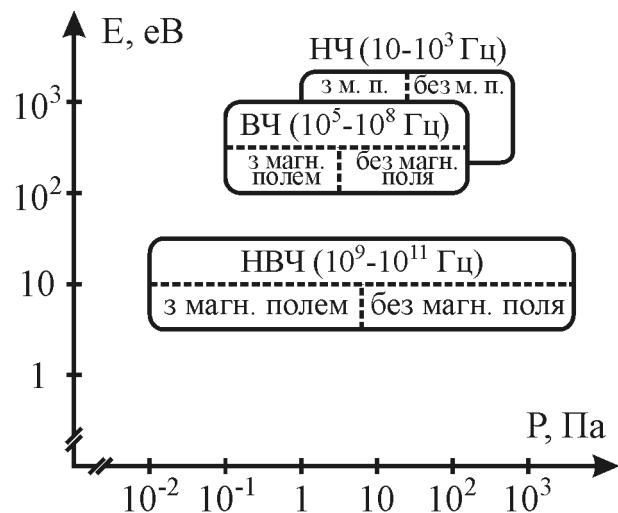
## 12.2. Оброблення з використанням НВЧ-плазми – новий напрям субмікронної технології

Можна вже впевнено вважати, що оброблення з використанням НВЧ-плазми найближчим часом знайде широке застосування в субмікронній та нанотехнологіях, оскільки НВЧ-плазма має ряд переваг перед НЧ- та ВЧ-плазмою. Однією з них є низька енергія заряджених частинок ( $1 \div 30$  еВ) та відсутність електродів, що забезпечує високу чистоту процесів. Іншою перевагою є висока густина плазми ( $n_e \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ) та, відповідно, висока густина струму (до  $10 \text{ МА/см}^2$ ), що дозволяє обробляти пластини в такій плазмі за надзвичайно коротким часом. Крім того, НВЧ-розряд існує в ширшому діапазоні робочих тисків, охоплюючи діапазони як високого так і низького тисків. Співвідношення між тисками і енергіями НВЧ-плазми порівняно з іншими видами плазми демонструє рис. 12.9.

Суттєвою перевагою НВЧ-розрядів є власне те, що вони дозволяють збуджувати плазму за умови низьких тисків ( $10^{-1} \div 10^{-2} \text{ Па}$ ), за яких ВЧ-розряду вже не достатньо. Оброблення в НВЧ-плазмі можна здійснювати під тисками в  $\approx 10^3$  разів нижчими, ніж у ВЧ-плазмі, при цьому густина заряджених частинок може бути в 100 разів вища.

За умови низьких тисків довжина вільного пробігу іонів і радикалів перевищує ширину подвійного електричного шару поблизу поверхні пластин та геометричні розміри реактора. Іони прискорюються електричним полем, силові лінії якого перпендикулярні поверхні підкладки, і досягають її поверхні без співударів із нейтральними частинками. Величина плаваючого потенціалу підкладки (від'ємного відносно плазми) становить  $17 \div 25 \text{ В}$ . Іони вдаряють перпендикулярно поверхні підкладки, тому структурні шари травляться без бічного підтравлення, тобто анізотропно. Подібно діють і радикали, оскільки вони також досягають поверхні без співударів у доволі однорідному та перпендикулярному потоці, що забезпечує високу анізотропність травлення.

Поєднання анізотропного травлення з високою швидкістю та одночасно з низькою енергією іонів, а відповідно з високою селективністю та низьким рівнем внесення дефектів забезпечує НВЧ-плазмовому обробленню основні переваги порівняно з іншими видами розряду. Низька температура підкладок і можливість використання практично будь-яких газів значно розширює можливості плазмохімічного осаджування плівок для формування шаруватих



**Рис. 12.9.** Співвідношення між робочими тисками і енергіями іонів у низькотемпературній розрядній плазмі реакторів для осаджування та травлення субмікронних структур ВІС

структур. Крім цього, за допомогою додаткового постійного або ВЧ-зміщення на підкладку надзвичайно просто забезпечується точне керування процесом оброблення наноструктур завдяки зміні в широкому діапазоні густини, сорту та енергії частинок, які бомбують підкладку. Тут відкриваються надзвичайно високі перспективи епітаксійного формування шарів за кімнатних температур.

### 12.3. Методи введення НВЧ-енергії в плазму

Підведення НВЧ-енергії від генератора до реактора і введення її в плазму відрізняється в НВЧ-системах та системах плазмового оброблення. Зазвичай, такі технічні аспекти відсутні в більшості робіт, присвячених НВЧ-плазмовому травленню чи осаджуванню, де аналіз починають з характеристики плазми і процесів, що відбуваються в ній та на поверхнях реактора і підкладок. Оскільки це питання пов'язано з технологічністю всього процесу НВЧ-плазмового оброблення, розглянемо його детально.

Механізм передавання енергії від електромагнітної НВЧ-хвилі до плазми полягає в тому, що під дією електричного поля електрони набирають спрямованої швидкості та кінетичної енергії, яка далі внаслідок співударів з важкими частинками переходить як в енергію теплового руху самих електронів, так і в енергію збудження та теплову енергію важких частинок. З боку електромагнітної хвилі на електрон, що рухається в плазмі з швидкістю  $v_e$ , діє магнітна сила  $e \cdot v_e \cdot B = e \cdot v_e \cdot (E/c)$ , яка порівняно з електричною силою є незначною, тобто нею можна нехтувати до тих пір, поки швидкість електронів набагато менша за швидкість світла.

Для того, щоби вияснити основні особливості нагрівання електронів в електромагнітному полі, розглянемо рівняння балансу енергії електрона  $w_e$  в змінному електричному полі  $E(t) = E_0 \cdot \cos \omega t$ :

$$\frac{dw_e}{dt} = -e \cdot v_e \cdot E_0 \cdot \cos \omega t - \delta_e \cdot (w_e - \frac{3}{2} kT_g), \quad (12.6)$$

де  $e$  – заряд електрона;  $E_0$  – амплітуда напруженості електричного поля;  $\omega$  – кутова частота електромагнітного поля;  $\delta_e$  – відносна доля енергії, яка передається електроном важкій частинці під час одного співудару за умови  $w_e \gg 3/2 kT_g$  (тут  $3/2 kT_g$  – середня енергія важких частинок).

Перший член у рівнянні (12.6) характеризує швидкість набуття енергії електроном в електричному полі. Усереднена за часом швидкість набуття енергії електроном буде визначатись, як

$$\bar{w} = \frac{e^2 E_0^2 v}{2m_e (\omega^2 + v^2)}, \quad (12.7)$$

де  $v$  – ефективна частота співударів електрона з важкою частинкою,  $m_e$  – маса електрона.

Співставляючи вираз (12.7) з відомою формулою для швидкості набуття енергії електроном в змінному і постійному електричних полях можемо зауважити, що вони збігаються, якщо напруженість постійного електричного

поля становить:

$$E_e = E_0 \cdot (1 + \omega^2/v^2)^{-1/2}. \quad (12.8)$$

Цей вираз дозволяє порівнювати між собою ефективність нагрівання електронів в електричному полі різної частоти  $\omega$ , тому його часто використовують для характеристики НВЧ-поля плазми.

Другий член у виразі (12.6) визначає швидкість передавання енергії від електрона до важких частинок (іонів чи радикалів). Залежно від умов величина  $\delta_e$  може змінюватись у доволі широких межах – від значення  $2m_e/M$ , характерного для пружних співударів ( $M$  – маса важкої частинки), до значення, яке набагато більше  $2m_e/M$ , тобто  $\delta_e \gg 2m_e/M$  (для непружних співударів), як це має місце для співударів електронів з молекулами азоту, кисню, водню, а також за умов  $T_e = 2 \cdot 10^4$  К і  $\delta_e = 0,1$ .

Розв'язавши рівняння балансу (12.6), отримаємо, що

$$w_e - \frac{3}{2} kT_g = \frac{e^2 E_0^2}{2m\delta_e(\omega^2 + v^2)} \times \quad (12.9)$$

$$\times \left[ 1 + \frac{2\omega^2 - \delta_e^2 v^2}{4\omega^2 + \delta_e^2 v^2} \cos(2\omega \cdot t) + \frac{\omega v(2 + \delta_e)\delta_e}{4\omega^2 + \delta_e^2 v^2} \sin(2\omega \cdot t) \right].$$

З цього виразу видно, що у разі виконання умови  $\delta_e v \ll \omega$  енергія електрона, яку він набуває під дією поля, стає практично стала в часі, оскільки його змінна складова з частотою  $2\omega$  має низьку амплітуду  $\delta_e$  чи  $\delta_e v/\omega$ . Такий висновок має принципове значення для розрахунку параметрів НВЧ-розряду, оскільки дозволяє, по-перше, для стаціонарної задачі в більшості випадків вважати незалежними від часу процеси іонізації та рекомбінації, по-друге, для запису рівняння враховувати залежність швидкості таких процесів тільки від координати. Тому для моделювання НВЧ-процесів плазму можна вважати позитивним стовпом тліючого розряду постійного струму, в якому ефективне електричне поле є стале, що значно спрощує розрахунок.

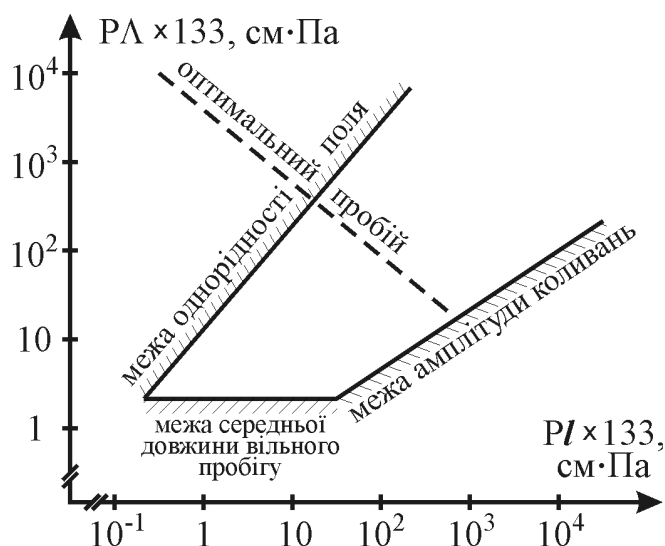
Процеси в такій плазмі повністю визначаються величинами  $E_e/P$  і  $P/\Lambda$ , де  $P$  – тиск, а  $\Lambda$  – дифузійна довжина. Електрони утворюються в об'ємі плазми і витрачаються в результаті дифузії, захоплення чи рекомбінації під час співударів з іонами. В діапазоні низьких тисків ( $\leq 130$  Па) основним механізмом втрат електронів стає їх дифузія до поверхні реактора.

Однак слід відмітити, що дифузійна теорія для НВЧ-розряду має свої межі застосування, які, зокрема, залежать від тиску газу в реакторі  $P$  і довжини НВЧ-хвилі  $l$ . На рис. 12.10 схематично показано межі дифузійної моделі. Мінімальне значення електричного поля, за якого можливе виникнення НВЧ-розряду, відповідає співвідношенню:

$$P \cdot l = 55 / P \cdot \Lambda. \quad (12.10)$$

Лінія, що описується виразом (12.10), на рис. 12.10 виконана пунктиром, як лінія оптимального пробую.

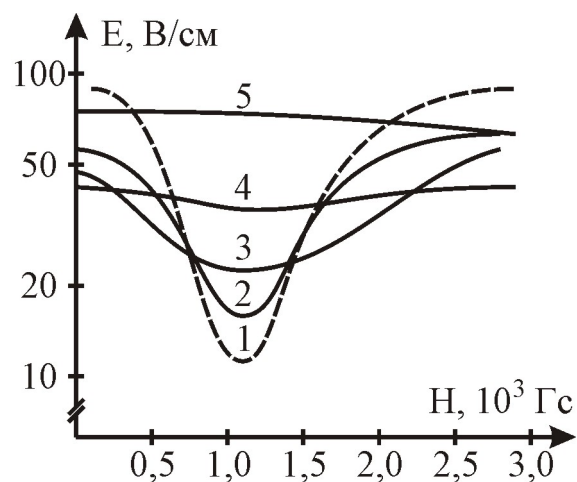
Для більшості газів, які використовують у плазмовій технології, мінімальна напруженість електричного поля, за якої відбувається пробій,



**Рис. 12.10.** Межі застосування дифузійної теорії формування плазми НВЧ

цьому випадку вираз, що описує збільшення енергії електрона у ВЧ-полі, набуває резонансного характеру, тобто описує електронно-циклотронний резонанс, якщо частота НВЧ-поля збігається з кутовою частотою електрона. В комбінованих полях електрони рухаються вже вздовж спіралі, що суттєво змінює характер дифузійного процесу.

На рис. 12.11 показано залежність поля пробую від величини постійного поперечного поля для різних тисків. Тут, зокрема, можна помітити, що для тиску 133 Па мінімальне електричне поле пробую майже в 10 разів менше його значення за відсутності магнітного поля.



**Рис. 12.11.** Залежність мінімального електричного поля пробую (3,1 ГГц,  $\Lambda = 1,51$  см) в He, від величини поперечного магнітного поля для тисків: 1) 133 Па; 2) 206 Па; 3) 532 Па; 4) 1060 Па; 5) 3990 Па

належить діапазону  $60 \div 350$  В/см. Йому (діапазону) відповідає діапазон тисків газу в межах  $65 \div 675$  Па. Зі зниженням тиску мінімальна напруженість поля, за якої відбувається пробій, зростає. Якщо необхідний для анізотропного травлення тиск становить  $1,3 \cdot 10^{-2} \div 1,3 \cdot 10^{-1}$  Па, то отримати розряд без додаткового магнітного поля неможливо. Це і є другою умовою формування НВЧ-плазми.

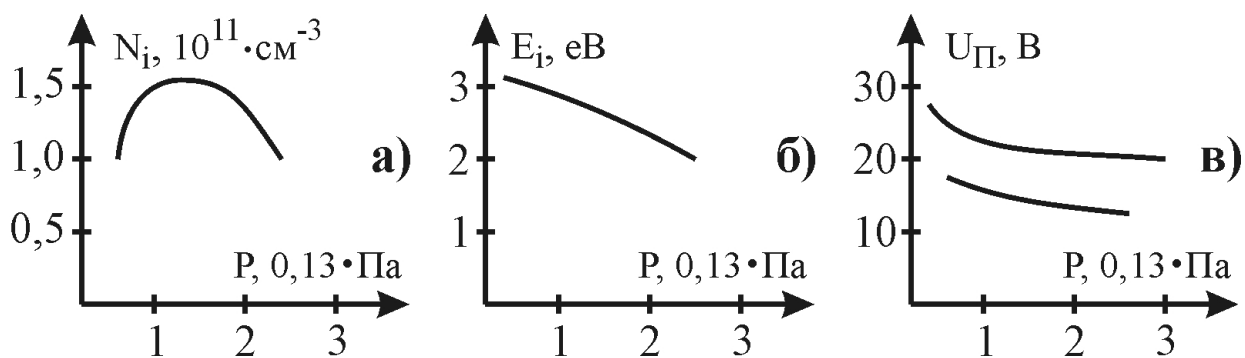
Якщо, крім електричного НВЧ-поля, додатково прикладене магнітне поле, то рух електронів змінюється, оскільки вони набувають додаткового прискорення. В

Якщо частоти НВЧ-поля  $f$  та кутова частота руху електрона  $\omega_e$  збігаються і набагато перевищують ефективну частоту співударів електрона з важкою частинкою ( $f = \omega_e \gg \nu$ ), то виникає електронно-циклотронний резонанс, тобто

$$f = \omega_e = \frac{eH}{2\pi \cdot m_e}. \quad (12.11)$$

Для типової промислової частоти  $f = 2,45$  ГГц напруженість магнітного поля  $H = 875$  Гс. Такий НВЧ-розряд ефективно збуджується за умови значно нижчих тисків ( $1,3 \cdot 10^{-2} \div 1,3 \cdot 10^{-1}$  Па), ніж необхідно для збудження ВЧ-розряду. При цьому спостерігається





**Рис. 12.12.** Залежності концентрації іонів (а), їхньої енергії (б) та потенціалу плазми (в) від тиску Ar, отримані з НВЧ-потужністю 1,6 кВт

високий ступінь іонізації молекул робочого газу, низька енергія іонів та низьке значення потенціалу (рис. 12.12).

Підведення електромагнітного випромінювання до НВЧ-розрядів зазвичай здійснюють хвилеводами. На практиці застосовують хвилеводи трьох конфігурацій: прямокутні порожнисті, круглі порожнисті та круглі коаксіальні (або коаксіальні лінії). Згідно з теорією НВЧ, у них можуть поширюватися не всі види електромагнітних хвиль, а тільки деякі, такі як:

- поперечно-магнітні хвилі (ТМ-хвилі), в яких відсутня складова напруженості магнітного поля в напрямі поширення хвилі ( $H_z = 0$ );
- поперечно-електричні хвилі (ТЕ-хвилі), в яких відсутня складова напруженості електричного поля в напрямі поширення хвилі ( $E_z = 0$ );
- поперечні електромагнітні хвилі (ТЕМ-хвилі), в яких відсутні складові напруженості електричного і магнітного полів у напрямі поширення хвилі ( $H_z = E_z = 0$ ). Для передавання цих хвиль застосовують коаксіальні лінії;
- гібридні хвилі ( $H_z \neq 0, E_z \neq 0$ ), які виникають у різних хвилеводах, провідність стінок яких має певне кінцеве значення.

За заданої частоти поля  $\omega$  поперечно-магнітні та поперечно-електричні хвилі можуть поширюватись у порожнистих хвилеводах у вигляді різних типів (мод), які позначаються ТМ<sub>mn</sub> (E<sub>mn</sub>) та ТЕ<sub>mn</sub> (H<sub>mn</sub>) відповідно. В поперечному напрямі (вздовж координат x та y) поле має характер стоячих хвиль і змінюється за законом синуса чи косинуса. У повздовжньому напрямі (вздовж координати z) поле являє собою біжучу хвилю. Індекс m означає кількість стоячих півхвиль поля, які вкладаються впоперек широкої стінки хвилеводу, а індекс n – кількість півхвиль уперек вузької стінки хвилеводу.

Фазова швидкість хвиль різних мод у хвилеводі описується виразом:

$$v_{\phi x} = \omega/k' = \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 \mu_a \epsilon_a - k_{zmn}^2}}, \quad (12.12)$$

де  $k'$  – дійсна частина сталого поширення хвилі;  $\mu_a$  і  $\epsilon_a$  – абсолютні магнітна та діелектрична проникності;  $k_{zmn}$  – поперечне хвильове число.

З (12.12) випливає, що фазові швидкості хвиль різних мод також різні, а також, що поширення хвиль у хвилеводі має місце за умови:

$$\omega^2 \mu_a \epsilon_a > k_{zmn}^2, \quad (12.13)$$

тобто коли фазова швидкість є дійсною величиною. З (12.13) можна отримати значення довжин хвилі  $l$  в середовищі з параметрами  $\mu_a$  і  $\epsilon_a$ , за яких можливе поширення електромагнітної хвилі в хвилеводі:

$$l < l_{кр} = 2\pi / k_{zmn}. \quad (12.14)$$

Зі зростанням індексів  $m$  та  $n$  збільшується поперечне хвильове число  $k_{zmn}$ , а критична довжина хвилі відповідно зменшується.

Нижчою модою хвилі у хвилеводі називають ту, яка відповідає мінімально можливим значенням індексів  $m$  та  $n$  і має максимальну довжину хвилі. Моді  $H_{00}$  в прямокутному хвилеводі існувати не може. Для ТЕ-хвиль найнижчим типом є  $H_{10}$ . В прямокутному хвилеводі можуть існувати моди  $E_{00}$ ,  $E_{01}$  і  $E_{10}$ . Для ТМ-хвиль найнижчою модою є  $E_{11}$ , а для сукупності ТЕ і ТМ-хвиль – мода  $H_{10}$ . Зазвичай, поперечні розміри хвилеводів для заданої частоти  $\omega$  вибирають таким чином, щоби в них поширювалась тільки хвиля нижчої моди.

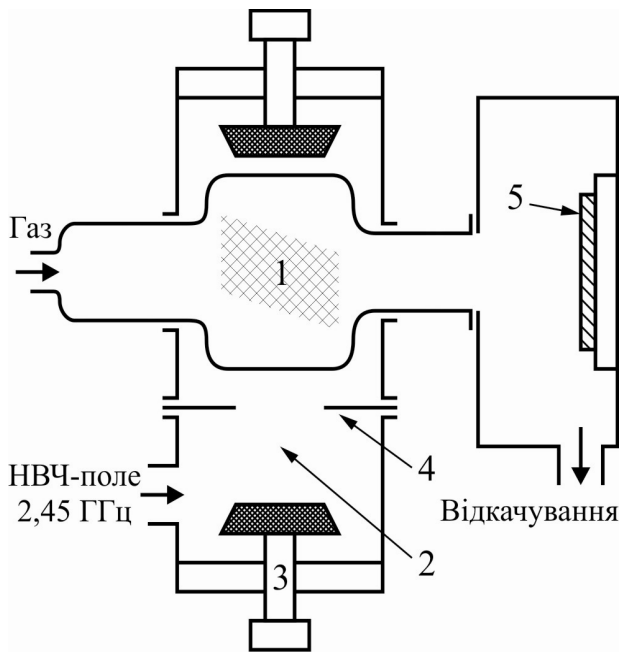
Якщо звернутись до математичної моделі хвилі  $H_{mn}$ -моди, то індекс  $m$  означає порядок функції Бесселя першого роду і може набувати довільних цілих значень, в тому числі нуль. Для хвиль  $E_{mn}$ -моди індекс  $m$  також означає порядок функції Бесселя першого роду, а індекс  $n$  – номер кореня цієї функції порядку  $m$ . Хвилею нижчої моди у круглому хвилеводі є  $H_{11}$ .

Граничний рівень НВЧ-потужності, який можна передати електромагнітною хвилею за допомогою хвилеводу, визначається напруженістю пробійного поля для газу, в якому ця хвиля поширюється. Напруженість пробійного поля визначається рядом чинників – видом і тиском газу, геометрією розрядного проміжку, чистотою поверхні хвилеводу тощо. Потужність, яка підводиться до НВЧ плазмових реакторів для травлення і осаджування шарів структур ВІС, зазвичай не перевищує 2,5 кВт. Найчастіше використовують діапазон потужностей 0,3 ÷ 1,0 кВт.

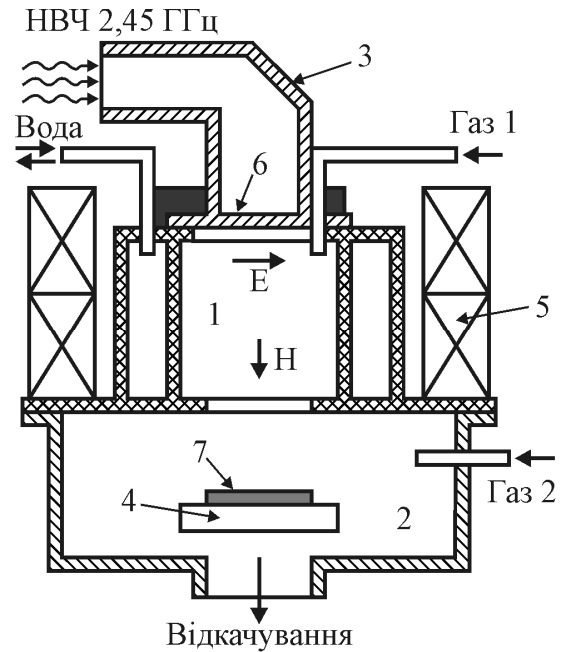
#### 12.4. Конструкції реакторів НВЧ-оброблення структур ВІС.

Реактори для НВЧ-плазмового осаджування і травлення умовно можна розділити на дві групи: без використання магнітного поля та з використанням схрещених електричного і постійного магнітного полів.

Типовий реактор НВЧ-плазми без використання магнітного поля демонструє рис. 12.13. В цьому реакторі канал, по якому подається робоча суміш (газ), розміщений всередині хвилеводу (резонатора). Зазвичай, цей канал виготовляють із плавленого кварцу, а сам резонатор розміщено в місці максимальної напруженості електричного поля. Електромагнітне поле з хвилеводу проникає в розрядну камеру та створює (генерує) розряд. Необхідна для пробою напруженість електричного поля в таких реакторах становить 80 ÷ 100 В/см, оптимальний тиск – 65 ÷ 1330 Па. Такі реактори використовують для видалення фоторезисту, оскільки вони забезпечують високу швидкість травлення завдяки високій концентрації радикалів та ізотропний характер цього травлення завдяки високому тиску. Крім того,



**Рис. 12.13.** НВЧ-плазмовий реактор без магнітного поля: 1) розрядна камера; 2) резонатор; 3) рухомі поршні для налаштування резонатора; 4) діафрагма; 5) Si-пластина



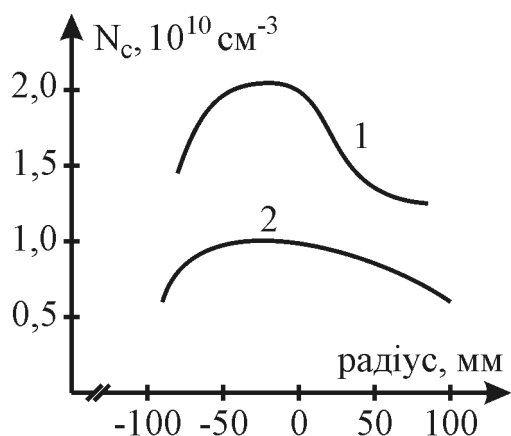
**Рис. 12.14.** Схема НВЧ ЕЦР-реактора: 1) розрядна камера; 2) реакційна камера; 3) хвилевід; 4) підкладкотримач; 5) електромагніти; 6) кварцове вікно; 7) Si-пластина

можливе використання таких реакторів як для осаджування, так і травлення плівок за умови вибору відповідного складу робочого газу.

Значну зацікавленість останнім часом проявляють до реакторів іншого типу – із застосуванням схрещених НВЧ електричного і постійного магнітного полів, особливо НВЧ-реакторів, в яких досягають електронно-циклотронного резонансу (ЕЦР). Низький робочий тиск ( $1,3 \cdot 10^{-2} \div 1,3 \cdot 10^{-1}$  Па) в НВЧ ЕЦР-реакторах забезпечує анізотропне травлення, що дозволяє використовувати їх для ефективного формування субмікронних структур. Крім цього, ЕЦР-плазма дає можливість осаджувати плівки шаруватих структур (надґратки) за низьких (кімнатних) температур. Схема конструкції НВЧ ЕЦР-реактора показана на рис. 12.14. Тут магнітне поле створюють за допомогою електромагнітів таким чином, що силові лінії магнітного поля спрямовані вздовж осі реактора. При цьому напрям електричного поля, що створюється НВЧ-хвилею, перпендикулярний осі реактора.

НВЧ електромагнітне випромінювання підводиться до реактора прямокутним чи круглим хвилеводом у повітряному середовищі та вводиться через кварцове скло в реактор, який перебуває під вакуумом. Найщільніша плазма виникає в зоні ЕЦР, де магнітне поле становить 875 Гс на частоті поля 2,45 ГГц. Потужність НВЧ-випромінювання з частотою  $f$ , що вводиться в плазму за умови накладеного магнітного поля, описується виразом

$$w(f) = w(0) \cdot \frac{v_i^2}{(f - \omega_e)^2 + v_i^2}, \quad (12.15)$$



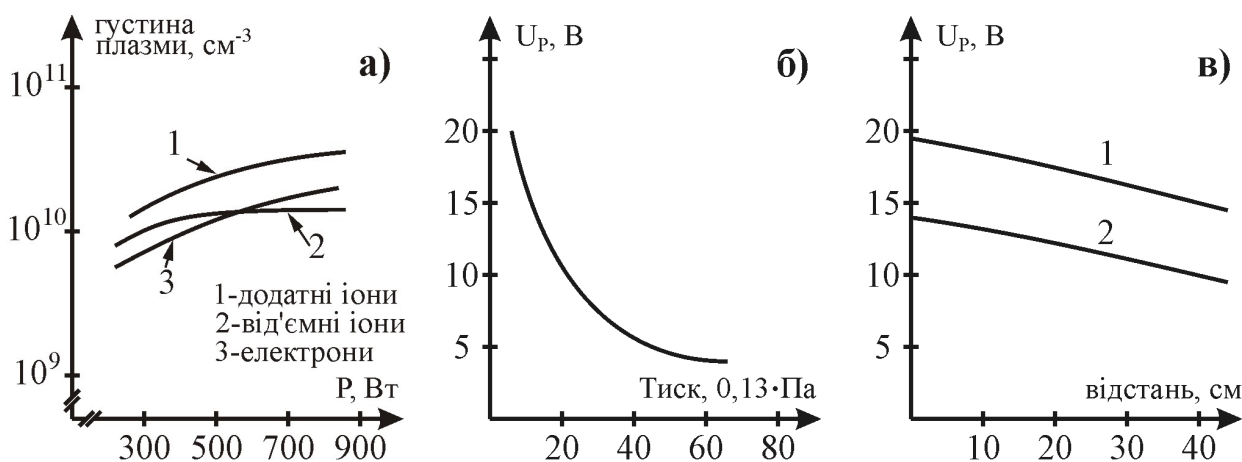
**Рис. 12.15.** Радіальний розподіл густини плазми під тиском  $6,6 \cdot 10^{-2}$  Па (1) та  $5,3$  Па (2) в потоці  $O_2$

становлять від  $5$  до  $30 \text{ см}^3/\text{хв}$ . Для нанесення шарів  $SiO_2$  замість  $N_2$  через розрядну камеру подають  $O_2$ , для нанесення шарів  $Si^* - Ar$ , а для  $Si_xO_yN_z - N_2$  та  $O_2$  в певному співвідношенні ( $N_2 : O_2 : Ar$ ). Травлення з використанням НВЧ ЕЦР-реакторів здійснюють шляхом подання газу через розрядну камеру. В цьому випадку найчастіше використовують суміш хлорфтормісних газів з  $Ar, N_2, O_2, H_2, CO_2$ .

Однією з основних проблем оброблення в НВЧ ЕЦР-реакторі, схема якого показана на рис. 12.14, є забезпечення рівномірності осаджування чи травлення за площею  $Si$ - або  $GaAs$ -підкладки. Радіальний розподіл густини плазми в реакційній камері на відстані  $10 \text{ см}$  від виходу розрядної камери демонструє рис. 12.15. Основною причиною такої нерівномірності густини плазми є рекомбінація електронів на стінках реактора. Серед інших причин може бути нерівномірний розподіл потужності вздовж реактора залежно від

де  $v_i$  – пропорційна тиску частота електронно-іонних співударів,  $\omega_e$  – циклотронна частота електронів;  $f$  – частота електромагнітного поля.

Робочий газ подають двома каналам: через розрядну камеру та безпосередньо в реакційну камеру. Газ у процесі подання в розрядну камеру розкладається в плазмі на активні частинки, які потрапляють у реакційну камеру та взаємодіють з підкладкою або реагують з газом, що подається в реакційну камеру, а продукти цієї реакції взаємодіють з підкладкою. Наприклад, для формування шарів  $Si_3N_4$  через розрядну камеру падають  $N_2$ , а в реакційну камеру  $SiH_4$  ( $Si_2H_6$ ). Характерні витрати газу



**Рис. 12.16.** Залежність параметрів плазми від характеристик реактора: а) потужності; б) тиску в реакційній камері; в) діаметра розрядної камери  $9 \text{ см}$  (1) і  $5 \text{ см}$  (2)

вибору НВЧ хвилі або ж флуктуації напруженості магнітного поля.

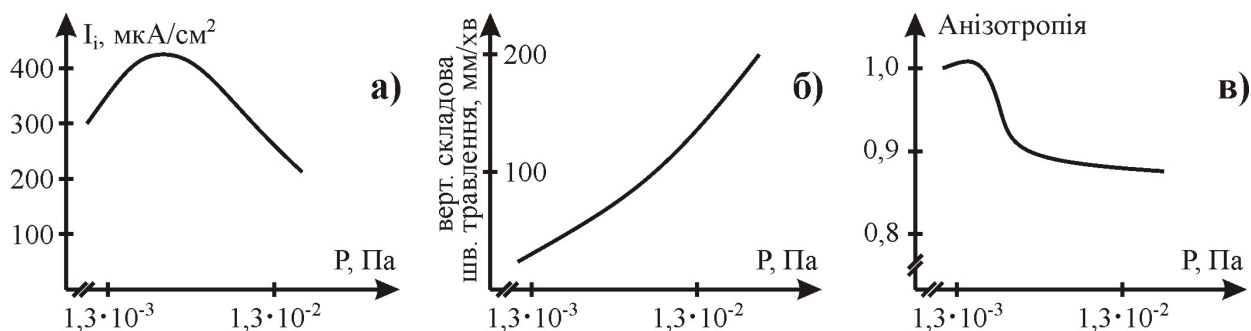
Густина плазми зростає з підвищенням НВЧ-потужності. Ця залежність для SF<sub>6</sub> за умови сталого тиску 10<sup>-2</sup> Па показана рис. 12.16. З наведених залежностей випливає, що густина плазми зростає з підвищенням потужності до 600 Вт, а потім настає насичення. При цьому інші параметри, такі як плаваючий потенціал U<sub>+</sub> (-21 В) та потенціал плазми U<sub>p</sub> (+3 В) залишаються незмінними і визначаються винятково конструкцією (геометрією) реактора. Величина потенціалу плазми є одним із найважливіших параметрів НВЧ-процесу, особливо травлення, де величина прискорюючої напруги значно впливає на профіль (анізотропію) травлення. Саме тому для досягнення оптимальних умов оброблення матеріалів слід здійснювати пошук відповідних конструкцій реакторів.

Розглянемо деякі аспекти транспортування частинок до поверхні Si-підкладок (структур ВІС) та їхній вплив на процес оброблення. Якщо на підкладкотримач не подано потенціал зміщення, то основним механізмом транспортування заряджених частинок до підкладки є амбіполярна дифузія, яка відбувається в неоднорідному магнітному полі. Неоднорідне магнітне поле, напруженість якого знижується в напрямі від розрядної до реакційної камери, взаємодіє з рухомими зарядженими частинками та прискорює їх. Градієнт магнітного поля створює при цьому рушійну силу:

$$\vec{F} = -M \cdot \text{grad } H, \quad (12.16)$$

де  $M = m_e \cdot v_{\perp}^2 / 2H$  – магнітний момент,  $v_{\perp}$  – швидкість, перпендикулярна силовим лініям магнітного поля. Ця сила прискорює електрони в напрямі зменшення напруженості магнітного поля. Електрони створюють від'ємний потенціал у напрямі ізольованого підкладкотримача. Таким чином, уздовж плазмового потоку між розрядною камерою і підкладкотримачем генерується постійне електричне поле, яке прискорює іони та сповільнює електрони. Отже, рух іонів та іонне бомбування підсилюється в процесі осаджування чи травлення відповідного шару структури ВІС.

Зі зміною тиску також змінюється співвідношення між величинами потоків іонів і незаряджених частинок. На рис. 12.17 подано залежності густини іонного струму, вертикальної складової травлення кремнію та



**Рис. 12.17.** Залежність густини іонного струму, вертикальної складової швидкості травлення та анізотропії від тиску SF<sub>6</sub> в НВЧ ЕЦР-реакторі: P = 600 Вт, U<sub>p</sub> = 70 В; опір Si-підкладки 2 Ом·см

анізотропії від тиску для  $SF_6$ . Для того, щоб усунути вплив енергії іонів, до підкладкотримача було прикладено потенціал зміщення 70 В. Анізотропія визначалась за відношенням латеральної  $v_{\text{бічне}}$  і нормальної складових швидкостей травлення:

$$A = 1 - \frac{v_{\text{бічне}}}{v_{\text{норм}}}. \quad (12.17)$$

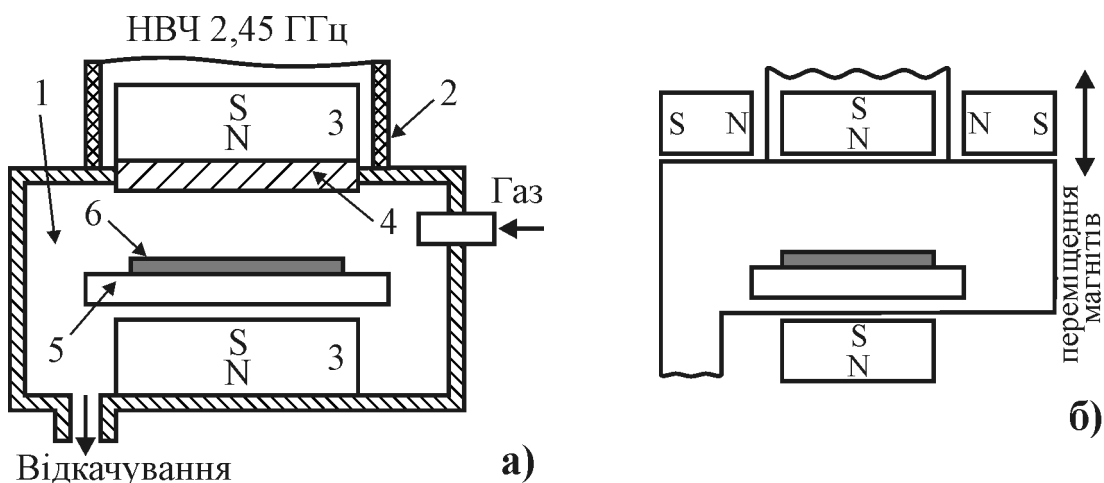
Як можна побачити з рис. 12.17, ступенем анізотропії травлення можна керувати за допомогою простої зміни тиску, що є дуже важливим для профілювання контактних вікон під час формування багаторівневого розведення субмікронних структур великих інтегральних схем.

### 12.5. Сучасні модифікації НВЧ ЕЦР-реакторів

В п. 12.2 та 12.3 описано НВЧ ЕЦР-реактори, конструкція яких є базовою для сучасних устаткувань плазмового осаджування і травлення. Залежно від призначення, вони можуть доукомплектуватись системою прискорення іонного пучка, додатковими елементами магнітної системи чи додатковим пристроєм введення технологічного газу з випаровувальною комірною. Збільшення діаметра оброблюваних пластин до  $250 \div 300$  мм та перехід на кластерне обладнання зумовили розроблення нових способів підвищення рівномірності оброблення та енергетичної ефективності з використанням нових конструкцій НВЧ ЕЦР-реакторів.

Для отримання магнітного поля з напруженістю на рівні 1000 Гс в реакторі, показаному на рис. 12.14, енергетичне споживання електромагнітів сягає кіловат ( $U = 60$  В,  $I = 20$  А). Зі збільшенням діаметра оброблюваних підкладок зростатиме також діаметр розрядної камери, що вимагає дальшого вдосконалення конструкції реактора для підвищення рівномірності оброблення в радіальному напрямі. Відповідним чином також зростатиме споживання електроенергії електромагнітами, які стають основним вузлом енергоспоживання. Для того, щоби вирішити цю проблему, запропоновано модернізацію реакторів, у яких замість електромагнітів використовують постійні магніти. В цьому разі для збільшення діаметра зони оброблення (для пластин великого діаметра  $> 200$  мм) або оброблення одночасно декількох пластин достатньо збільшувати тільки діаметр постійного магніту, не збільшуючи енергоспоживання реактора.

В реакторі з постійними магнітами (рис. 12.18) розрядна камера суміщена з реакційною камерою. Для введення НВЧ-енергії використовують спеціальне вакуумно-щільне кварцове скло. Постійний циліндричний магніт розміщується на цьому вікні всередині круглого мідного хвилеводу. Навпроти магніту, під підкладкотримачем, розміщено другий постійний магніт для формування зони розряду. Підкладкотримач, розміщений між двома постійними магнітами, виготовляють з ізоляційного матеріалу, наприклад,  $Al_2O_3$ . Магніт, який розміщено у хвилеводі, також виготовляють з ізоляційного матеріалу з високим опором, щоб уникнути втрат НВЧ випромінювання. Найбільш придатними для цього є феритові магніти з домішками Ва та Sr.

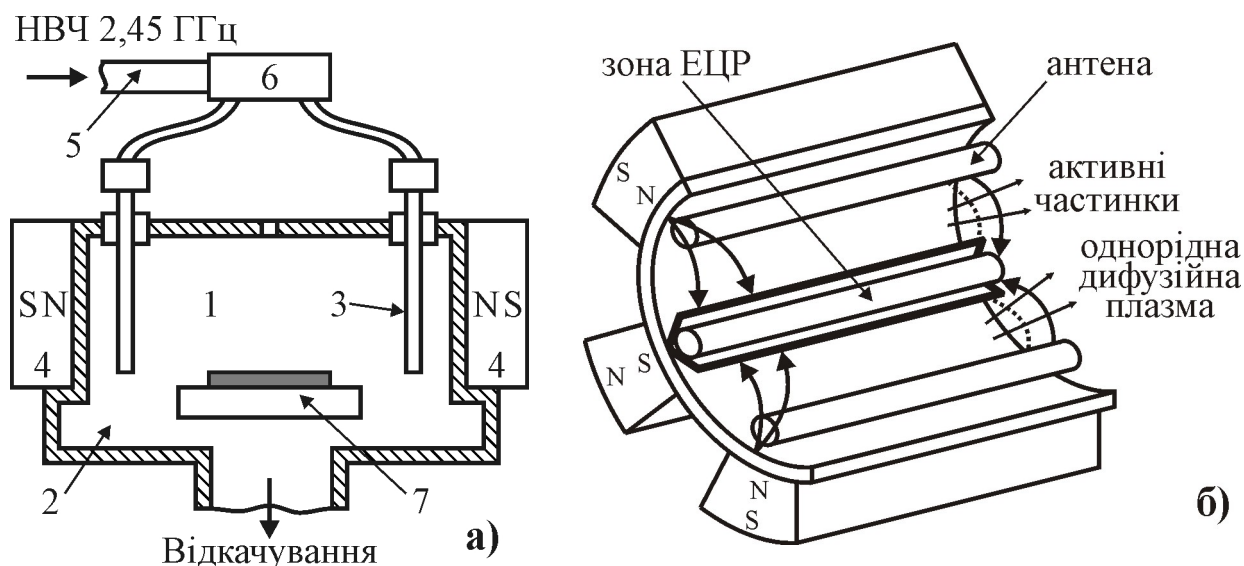


**Рис. 12.18.** Схема НВЧ-реактора з використанням постійних магнітів (а) та з встановленням додаткових магнітів (б): 1) розрядно-реакційна камера; 2) хвилевід; 3) постійні магніти; 4) кварцове скло; 5) підкладкотримач; 6) Si-підкладка

Одним з недоліків такої конструкції є взаємодія НВЧ-хвилі з постійним магнітом всередині хвилеводу, що призводить до зміни площини поляризації хвилі довкола осі хвилеводу на кут  $\varphi$ , величина якого залежить від напруженості магнітного поля та розмірів постійного магніту. Для круглого хвилеводу найнижчою модою НВЧ-хвилі є  $TE_{11}$ , яка зберігається в результаті повороту площини поляризації, не змінюючи характеру хвилі. Якщо ж використовується прямокутний хвилевід, то поворот площини поляризації для нижчої моди хвилі  $TE_{10}$  вже призводить до зміни характеру поширення хвилі, а якщо кут  $\varphi = 90^\circ$ , то хвиля набуває моди  $TE_{01}$ . Прямокутні хвилеводи конструюють таким чином, що в них не може поширюватись хвиля  $TE_{01}$ . Тому в сучасних конструкціях НВЧ-реакторів застосовують круглі хвилеводи з круглими плоскими постійними магнітами довкола них.

Реактор з постійним магнітом у хвилеводі дозволяє зменшити енергоспоживання, однак проблема рівномірності оброблення за площею пластини залишається. Більш досконалою є конструкція НВЧ ЕЦР-реактора, запропонована фірмою CIT Alcatel (рис. 12.19). В цьому реакторі постійні магнітні стержні, які розміщені на зовнішній стінці реактора, створюють всередині нього поблизу стінок магнітне поле, достатнє для забезпечення ЕЦР. Подання НВЧ-енергії в ці зони збуджує НВЧ ЕЦР-розряд, електрони якого утримуються магнітним полем. Таким чином, виникає декілька зон щільної плазми замість однієї, локалізованої поблизу осі реактора. Тому такий реактор також називають реактором з розподіленим електронно-циклотронним резонансом (Distributed Electron Cyclotron Resonance – DECR).

Такий реактор дозволяє підвищити концентрацію заряджених частинок шляхом збільшення числа розрядних зон без підвищення щільності плазми в них. (Проблема підвищення концентрації частинок в реакторі (рис. 12.19, б) пов'язана з тим, що у разі високої щільності плазми, вона починає відбивати



**Рис. 12.19.** НВЧ-реактор із розподіленим ЕЦР (а) і схема дії розрядної камери (б): 1) розрядна камера; 2) реакційна камера; 3) антени; 4) магніти з черговою полярністю; 5) хвилевід; 6) розподілення НВЧ; 7) підкладкотримач з пластиною

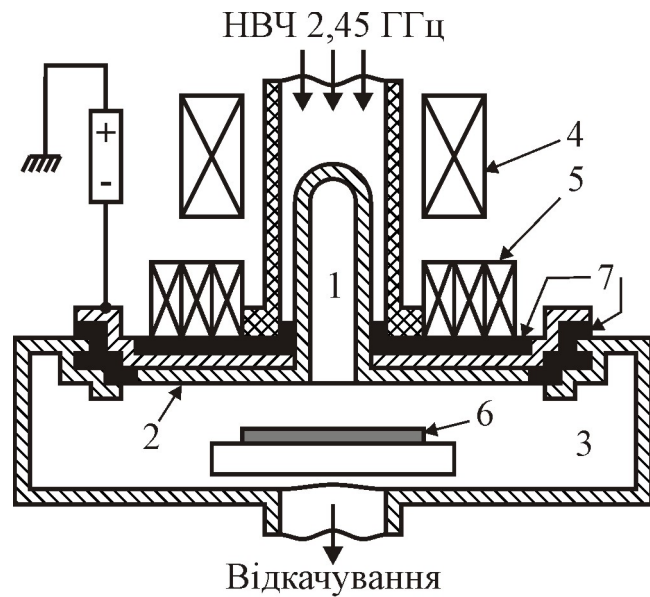
НВЧ-випромінювання, не поглинаючи його енергію). Другою перевагою реактора є те, що завдяки розподілу зон НВЧ ЕЦР-розряду по периферії плазмового об'єму сильно підвищується рівномірність оброблення. Травлення в центрі здійснюється частинками, які дифундують із зони ЕЦР.

НВЧ-енергія подається в реактор уздовж стержнів (антен), розміщених паралельно магнітам на відстані декількох міліметрів та охолоджуваних водою з метою запобігти перегріванню. Постійне магнітне поле напруженістю 875 Гс локалізується між магнітами та антенами. Стінки реактора додатково виконують функцію заземленого електрода. Такий реактор застосовують в устаткуванні плазмового травлення RCE-160 та GIR-820.

Ще однією модифікацією НВЧ ЕЦР-реакторів для формування шаруватих структур є реактори, в яких на виході з розрядної камери встановлено мішень, на яку подається від'ємний потенціал. Іони, що вихоплюються полем із плазми, бомбують мішень та розпорошують її. Розпорошений матеріал, наприклад, Si, Al, Ta, Ti, Mo чи W, осаджується на підкладку, формуючи шарувату структуру. Зазвичай, мішень виготовляють у формі кільця, яке охоплює вихідний отвір розрядної камери, однак вона може мати плоску чи конічну форму, охоплювати вихідний отвір розрядної камери або розміщуватись у реакційній камері. Крім того, можливе використання додаткової магнітної системи, яка створює магнітне поле поблизу поверхні мішені, що сприяє утворенню щільнішої плазми та полегшує її дрейф. Змінюючи напруженість і розподіл магнітного поля, можна досягнути рівномірного розпорошення мішені та формування рівномірних за товщиною плівок шаруватих структур. Реактор з додатковою магнітною системою для мішені, який складається з 3-ох електромагнітів, показано на рис. 12.20.



Порівняно з відомими методами нанесення плівок шляхом напилення, використання НВЧ ЕЦР-реакторів дозволяє значно покращити якість осаджених плівок, запобігти внесенню дефектів у підкладку, підвищити швидкість і рівномірність осаджування плівок. Так, під час осаджування плівок корунду  $Al_2O_3$  та оксиду танталу  $Ta_2O_5$  досягнуто високі швидкості ( $20 \div 30$  нм/хв) з високою відтворюваністю стехіометричного складу. Реактор забезпечує повне окисування Ta з швидкістю осаджування 25 нм/хв та з можливим одночасним легуванням плівки рідкісноземельними металами. На Si-пластинах діаметром 100 та 150 мм неоднорідність плівок  $Ta_2O_5$  за товщиною не перевищувала  $\pm 5\%$ , розкид значень коефіцієнта відбиття на такій площі – не більший  $\pm 0,01$ . Такі високі параметри плівок досягались завдяки тому, що НВЧ-збудження надає розпорощеним частинкам металу енергію, достатню для реакції формування оксиду. Процеси осаджування діелектричних плівок  $Al_2O_3$  та  $Ta_2O_5$  здійснювались під тиском від  $10^{-3}$  до  $10^{-1}$  Па. Енергія молекул газу і частинок, розпорощених іонами плазми, іонізованих і доставлених до поверхні підкладки, становила від 10 до 30 еВ. Повністю окиснені з високою щільністю плівки  $Ta_2O_5$  і  $Al_2O_3$ , отримані за кімнатної температури, дозволили сформувати ємнісні плати для фільтрових схем серії K298, що забезпечило їхню високу термічну стабільність у діапазоні температур  $-60 \div +125$  °С.



**Рис. 12.20.** Схема НВЧ-реактора з розпорощуваною мішенню для формування плівок шаруватих структур: 1) розрядна камера; 2) мішень; 3) реакційна камера; 4) магнітна система; 5) додаткова магнітна система; 6) Si-підкладка; 7) ізолятори

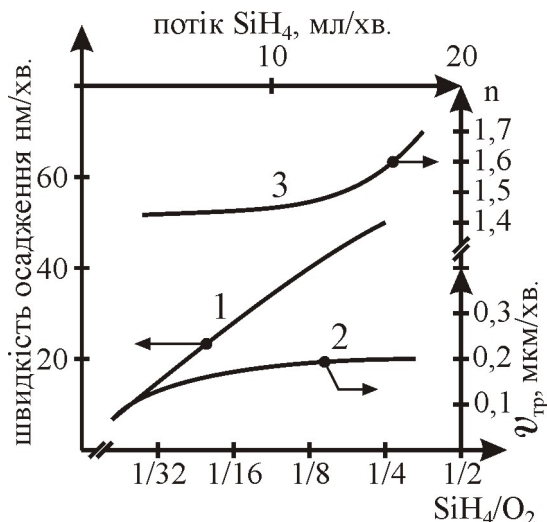
## 12.6. Осаджування плівок шаруватих структур у НВЧ ЕЦР-реакторах

Осаджування плівок діелектричних і напівпровідникових матеріалів є одним з найбільш перспективних напрямів застосування НВЧ ЕЦР-плазми завдяки тому, що внаслідок високої щільності плазми іонний струм до підкладки значно перевищує потік нейтральних частинок. Слід очікувати, що властивості отриманих у такий спосіб плівок будуть аналогічні властивостям плівок, отриманих іонно-променевим методом. При цьому, оскільки густина іонного струму до підкладки висока, а енергія іонного бомбування вже достатня для нетермічного активування процесів росту плівок, але ще недостатня для внесення в структуру забруднень та радіаційних дефектів, цей метод дозволяє вже за кімнатних температур підкладок Si та GaAs виро-

щувати з високою швидкістю високоякісні шари оксиду і нітриду кремнію, карбіду кремнію, нітриду бору та алюмінію, як капсулюючих покриттів. Крім цього, використання такого методу осаджування дає можливість реалізувати анізотропне вирощування плівок, що використовується для планаризації структур ВІС методом зворотної літографії.

Розглянемо особливості осаджування плівок  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , гомогенізації  $\text{Si}$ , аморфного  $\alpha\text{-Si}$  та нітридів типу  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ .

**Осаджування плівок  $\text{SiO}_2$ .** Плівки  $\text{SiO}_2$ , отримані в НВЧ ЕЦР-реакторі за якістю наближаються до плівок, отриманих термічним шляхом. На це вказує той факт, що швидкості травлення плівок, отриманих обома способами, в розчині  $50\% \text{HF} : 40\% \text{NH}_4\text{F} = 15 : 85$  практично збігаються між собою в діапазоні температур  $283 \div 333 \text{ K}$ . Швидкість вирощування (а також НВЧ ЕЦР-травлення) плівок  $\text{SiO}_2$  визначається співвідношенням потоків реагентів  $\text{SiH}_4$  ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) і  $\text{O}_2$ , як показано на рис. 12.21. Тут загальна швидкість потоку газу становила  $140 \text{ мл/хв}$ , тиск  $0,3 \text{ Па}$ , НВЧ-потужність  $265 \text{ Вт}$ , а пластину  $\text{Si}$  розміщували на відстані  $100 \text{ мм}$  від центру ЕЦР.



**Рис. 12.21.** Залежність швидкості осаджування (1), травлення (2) та коефіцієнту заломлення (3) НВЧ ЕЦР-плівок від співвідношення потоків  $\text{SiH}_4/\text{O}_2$

рівномірне осаджування плівок як на сходинках, так і в канавках (щілинах), що дозволяє ефективно планаризувати поверхню.

**Плівки  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .** Набагато кращі властивості, ніж плівки, отримані стандартними термічними ( $623 \text{ K}$ ) методами, демонструють плівки нітриду кремнію, осаджені в НВЧ ЕЦР-реакторах за кімнатних температур. Їхні параметри приблизно такі ж, як і параметри плівок  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , осаджених у реакторі пониженого тиску "Ізотрон-4". Для виробництва субмікронних структур, особливо арсенідгалієвих, необхідні високоякісні діелектричні плівки з пониженим вмістом водню. В ІЧ-спектрах поглинання плівок  $\text{Si}_3\text{N}_4$

Для того щоб визначити нетермічні пошкодження, які вносяться в структури ЕЦР-плазми, шар  $\text{SiO}_2$  було нанесено на легований епітаксійний шар  $\text{GaAs}$  із попередньо заміряною провідністю. Далі шар  $\text{SiO}_2$  видаляли в оксидному травнику на основі  $\text{HF}$  та знову вимірювали провідність. Було встановлено, що зменшення кількості носіїв заряду еквівалентне зменшенню товщини епішару на  $0,1 \text{ мкм}$  (потужність ЕЦР-плазми  $450 \text{ Вт}$ ).

Аналіз плівок  $\text{SiO}_2$ , швидкість травлення в  $\text{HF}$  яких менша  $3 \text{ нм/с}$ , показує на відсутність у них азоту, водню та води. Це підтверджується також спектральним аналізом плівок  $\text{SiO}_2$ , напилених в ЕЦР-плазмі з потужністю  $500 \text{ Вт}$ , які свідчать про те, що зв'язок  $\text{Si-H}$  ( $2150 \text{ см}^{-1}$ ) відсутній. Подання ВЧ-зміщення на підкладки забезпечує

спостерігається пік зв'язку Si-N, що відповідає хвильовому числу  $845 \text{ см}^{-1}$ , в той час, як пік зв'язку Si-H при  $2100 \text{ см}^{-1}$  – відсутній. Збільшення ВЧ-потенціалу сприяє значному зниженню концентрації водню та підвищенню щільності плівок внаслідок інтенсивнішого іонного бомбування поверхні. Подібним чином впливає підвищення температури підкладки завдяки прискоренню реакцій на її поверхні.

В арсенідгалієвій технології в якості капсулюючих використовують плівки  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Під час їх осаджування на рельєфну поверхню, аналогічно як і для плівок  $\text{SiO}_2$ , також виникає проблема покриття вертикальних сходинок, яку вирішують шляхом підвищення температури підкладки до  $673 \text{ K}$  чи фотонного активування та одночасного подання ВЧ-зміщення на підкладко-тримач. Швидкість травлення плівок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в буферному розчині HF (VHF, 50% HF : 40%  $\text{NH}_4\text{F}$  = 15 : 85, 299 K) сягає свого мінімального значення (менше  $1 \text{ нм/хв}$ ), якщо коефіцієнт заломлення становить від 2,05 до 2,15, чого досягти іншими методами неможливо.

**Гомоепітаксія Si.** Осаджуючи кремній із силану ( $\text{SiH}_4$  чи  $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) в НВЧ ЕЦР-реакторах, також можемо очікувати, що властивості плівок кремнію будуть аналогічні властивостям плівок, отриманих іонно-променевим чи термоіонним осаджуванням. Це пов'язано з тим, що в НВЧ ЕЦР-реакторах потік іонів до підкладок перевищує потік нейтральних частинок. Водень у плазмі, як перед, так і в процесі осаджування повинен легко видаляти вуглець а особливо кисень (дві найкритичніші домішки в епітаксіальному кремнії).

Слід відзначити, що в цьому разі гомоепітаксія кремнію здійснюється за пониженої температури ( $673 \div 873 \text{ K}$ ), за якої дифузійні процеси мінімальні. Підкладки перед напуском силану обробляють у водневій плазмі за умови, що підкладка перебуває під плаваючим потенціалом. Існують два чинники, які обмежують швидкий епітаксійний ріст: 1) недостатньо висока щільність іонів ( $10^{10} \text{ см}^{-3}$ ) забезпечує швидкість росту на рівні  $0,1 \text{ нм/с}$ ; 2) від'ємне зміщення на підкладці повинно бути нижче  $-25 \text{ В}$ . Однак, як показали дослідження, така НВЧ ЕЦР-епітаксія є на рівні епітаксії з парогазових сумішей і повністю усуває явища автолегування та зміщення захищеного шару. Такий процес перспективний для локальної меза-епітаксії.

**Осаджування аморфного  $\alpha\text{-Si:H}$ .** Плівки аморфного гідрогенізованого Si:H широко використовують у напівпровідникових приладах: сонячних елементах, тонкоплівкових транзисторах, фотодіодах. Звичайні методи осаджування плівок Si:H із парогазової суміші за температур  $T < 600 \text{ K}$  вимагають нагрівання підкладки до температур  $> 573 \text{ K}$ , що обмежує діапазон застосування цього методу. НВЧ ЕЦР-плазмовий метод дозволяє формувати високоякісні плівки  $\alpha\text{-Si:H}$  вже за кімнатних температур ( $< 330 \text{ K}$ ). Робочий тиск силану  $\text{SiH}_4$  є одним із найважливіших параметрів, який визначає такі параметри плівок, як величину фотопровідності, ширину забороненої зони та коефіцієнт поглинання.

Плівки аморфного кремнію, отримані під тиском  $5,3 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$ , мають більшу фотопровідність та ширину забороненої зони, ніж плівки, отримані під тиском вищим  $5,3 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$ . За оптимальних умов плівки  $\alpha\text{-Si:H}$  мають

провідність  $6 \cdot 10^{-6}$  Ом·см для рівня опромінення плівок  $100 \text{ мВт/см}^2$ , а ширина забороненої зони цих плівок становить 2,1 еВ.

Таким чином, НВЧ ЕЦР-метод дозволяє без нагрівання осаджувати високоякісні плівки  $\alpha\text{-Si:H}$ , які можуть стати надзвичайно перспективним матеріалом для створення високоефективних сонячних елементів.

**Осаджування нітридів типу  $A^{III}B^V$ .** НВЧ ЕЦР-джерело плазми для молекулярно-променевої епітаксії успішно використовують для вирощування тонких плівок типу  $A^{III}B^V$  за низьких температур, за яких як дифузія, так і сегрегація домішок неможливі. Метали III групи (B, Al, Ga, In) випаровували в ефузійних комірках, а для розкладу молекулярного азоту ( $N_2$ ) застосовували іонні джерела "Істра" та "Радикал". Такий підхід дозволив вирощувати плівки нітридів названих металів як окремо, так і у вигляді гетероструктур та надграток за низьких температур  $340 \div 610$  °С та тиску  $6,5 \cdot 10^{-3} \div 1,3 \cdot 10^{-2}$  Па. В такий спосіб, зокрема, було отримано надгратки GaN і AlN з чітко розмежованими шарами (з різкою межею розділу) двох матеріалів товщиною  $0,5 \div 1,0$  нм (у декілька моноатомних шарів). Окремі шари цих металів мали товщину  $10 \div 15$  нм та демонстрували досконалу кристалічну структуру.

Таким чином, поєднання двох технологій молекулярної-променевої епітаксії (в якості джерела) та НВЧ ЕЦР-плазми дозволяє формувати не тільки якісні епішари арсенідгалієвих структур, але й високоякісні капсулюючі покриття з нітриду алюмінію чи бору для створення комплементарних арсенідгалієвих транзисторів субмікронної технології. Крім того, ця технологія дає змогу формувати епішари GaAs на кремнієвих підкладках, що відкриває нові можливості субмікронної технології для підвищення швидкодії та термостійкості компонентів електронної схемотехніки. Це вимагає відповідних нових підходів до розроблення сучасного кластерного обладнання плазмового оброблення функціональних шарів на основі НВЧ ЕЦР-реакторів та їх електрофізичного діагностування, особливо для формування структур надграток та резонансно-тунельних діодів і транзисторів на їх основі.

### **12.7. Плазмове травлення в НВЧ ЕЦР-реакторах субмікронних структур та структур надграток**

Сучасна технологія формування субмікронних структур ВІС вимагає повністю анізотропного травлення. При цьому повинні бути досягнуті необхідна швидкість травлення та висока селективність по відношенню до маски, тобто резисту,  $SiO_2$  чи  $Si_3N_4$ . В більшості відомих плазмових методів високої селективності та анізотропії досягають за рахунок використання хімічних реагентів з вуглецевовмісними молекулами ( $CF_4$ ,  $CCl_4$ ,  $CBrF_3$ ), які швидко полімеризуються та запобігають травленню бічних стінок. Однак, якщо швидкість травлення досягає необхідної величини (до 300 нм/хв), то селективність все ж залишається низькою ( $2 \div 3$ ). Крім того, анізотропне травлення важко здійснювати у разі низьких енергій іонів.

Власне НВЧ ЕЦР-методи є найперспективнішими для суб- і нанотехнологій ВІС, оскільки забезпечують високоанізотропне травлення завдяки ство-

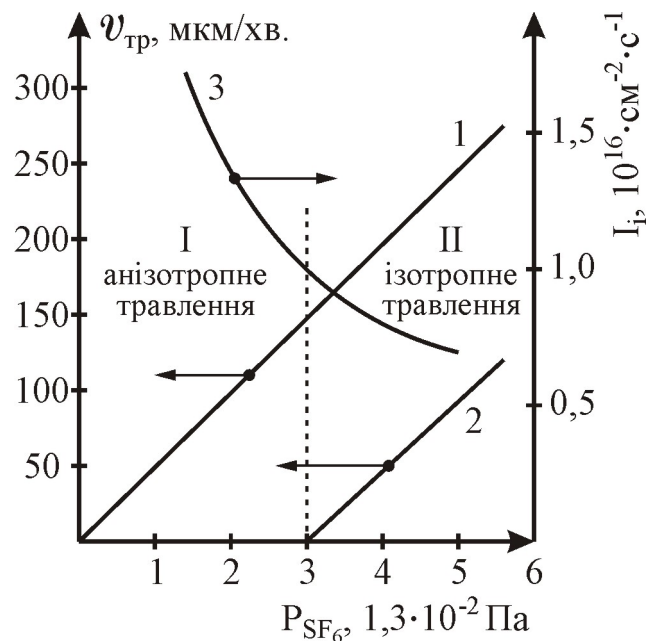
ренню напрямленого потоку іонів низької енергії ( $\leq 16$  eV), що також дозволяє досягнути високої селективності травлення ( $> 5 \div 10$ ). Розглянемо технологічні особливості травлення окремих матеріалів субмікронної технології ВІС.

**Травлення моно- та полікремнію.** Залежність вертикальної та горизонтальної складових швидкості травлення кремнію в плазмі  $\text{SF}_6 + \text{Ar}$  від величини парціального тиску  $\text{SF}_6$  демонструє рис. 12.22. Повний тиск суміші  $\text{SF}_6 + \text{Ar}$  підтримувався на рівні  $4 \cdot 10^{-1}$  Па. На цьому ж рисунку додатково показано відповідну залежність густини іонного струму  $I_i$ . Можна виділити два діапазони парціального тиску  $\text{SF}_6$ . В першому (I), де тиск  $\text{SF}_6 < 4 \cdot 10^{-2}$  Па, вертикальна складова швидкості травлення лінійно зростає з тиском  $\text{SF}_6$ , тоді як густина іонного струму різко спадає. Збільшення вертикальної складової швидкості травлення з підвищенням тиску  $\text{SF}_6$  відбувається завдяки зростанню потоку атомів фтору. Це означає, що швидкість травлення кремнію в більшій мірі визначається величиною потоку атомів фтору, ніж величиною іонного потоку. В цьому ж діапазоні (I) бічне травлення відсутнє, тому спостерігається повне анізотропне травлення. В другому діапазоні (II), де парціальний тиск  $\text{SF}_6$  перевищує  $4 \cdot 10^{-2}$  Па, появляється бічна складова швидкості травлення, що призводить до зменшення ступеня анізотропії. Такий процес зручно використовувати для профілювання стінок, наприклад канавок чи контактних вікон.

Модель, яка пояснює кінетику травлення містить три основні положення: 1) між хемосорбованими атомами фтору, які розташовуються в сусідніх позиціях, виникає сильне бічне відштовхування; 2) хемосорбовані атоми фтору дифундують до поверхні Si; 3) багаточарова адсорбція  $\text{SF}_2$  спричинює спонтанне травлення згідно з реакцією:



**Травлення  $\text{SiO}_2$ .** Швидкість травлення  $\text{SiO}_2$  в плазмі  $\text{CF}_4$  або  $\text{SF}_6$  зазвичай менша 20 нм/хв, що забезпечує високу селективність травлення кремнію відносно плівки  $\text{SiO}_2$ , яка використовується в якості маски. Однак на практиці завжди бажана висока швидкість травлення. Одним із шляхів підвищення швидкості травлення є збільшення енергії іонів до  $100 \div 800$  eV. Тут слід зауважити, що в НВЧ ЕЦР-реакторах енергія іонів менша 20 eV, що запобігає радіаційному пошкодженню структур. Для збільшення енергії іонів



**Рис. 12.22.** Залежність вертикальної (1) і горизонтальної (2) швидкості травлення кремнію та густини іонного потоку (3) від парціального тиску  $\text{SF}_6$  (потужність 600 Вт, напруга зміщення -50 В)

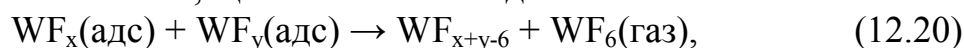
на підкладку подають ВЧ-зміщення, величину якого вибирають таким чином, щоби з одного боку забезпечити достатню швидкість травлення, а з іншого – не створювати додаткових радіаційних пошкоджень (дефектів) підкладки. Оскільки більшість дефектів виникає внаслідок електричного пробою плівки SiO<sub>2</sub> зарядом, накопиченим на її поверхні, то необхідно, щоби різниця потенціалів між поверхнею плівки та її межею з підкладкою була набагато менша порівняно з прикладеною ВЧ-напругою. При цьому частота ВЧ-напруги визначається таким виразом:

$$f_{\text{ВЧ}} = \frac{1}{\tau_{\text{ВЧ}}} \gg \frac{d \cdot j_{i0}}{\varepsilon \cdot U_{\text{ВР}}} \sqrt{\frac{21 \cdot n \cdot (\pi \cdot a \cdot U_{\text{ВР}})}{\pi}}, \quad (12.19)$$

де  $f_{\text{ВЧ}}$  – частота напруги зміщення;  $j_{i0}$  – густина іонного струму насичення поблизу підкладки;  $\varepsilon = 4 \cdot \varepsilon_0$  ( $\varepsilon_0$  – діелектрична проникність вакууму,  $U_{\text{ВР}}$  – подвоєна напруга зміщення);  $a = q_e/kT_e$  ( $q_e$ ,  $T_e$  – заряд і ефективна температура електрона відповідно). Для режимів НВЧ ЕЦР-травлення частота  $f_{\text{ВЧ}}$  напруги зміщення, зазвичай, набагато більша 23 кГц.

Подання ВЧ-напруги на підкладку під час травлення SiO<sub>2</sub> в плазмі фторвуглецевих сполук (C<sub>n</sub>F<sub>m</sub>, n = 1 ÷ 4) підвищує швидкість травлення, причому швидкість зростає зі збільшенням амплітуди ВЧ-зміщення. Максимальна швидкість травлення SiO<sub>2</sub> становила 40 нм/хв в плазмі фреон-218 (C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>) з амплітудою ВЧ-напруги 100 В та НВЧ-потужністю 60 Вт. При цьому селективність травлення SiO<sub>2</sub>/Si становила 4 ÷ 5. Швидкість травлення SiO<sub>2</sub> та Si слабо залежала від тиску в діапазоні 2,7·10<sup>-2</sup> ÷ 1,1·10<sup>-1</sup> Па. Під час травлення SiO<sub>2</sub> в плазмі SF<sub>6</sub> досягнута швидкість 150 нм/хв за умови подання ВЧ-зміщення частотою 13,56 МГц та величиною -65 В.

**Травлення вольфраму.** Дослідження травлення W в плазмі SF<sub>6</sub> показало велику відмінність цього процесу від травлення кремнію за аналогічних умов. По-перше, спостерігається багаточарова адсорбція фтору на поверхні вольфраму, в той час як на поверхні Si – моношарова адсорбція. По-друге, відмічається винятково анізотропне травлення W нижче порогового значення тиску атомів фтору, значно вищого, ніж для Si. Зростання вертикальної складової швидкості травлення W зі збільшенням парціального тиску фтору дещо менше, ніж для Si. Реакція травлення поки що не повністю встановлена, однак вважають, що вона має вигляд:



де  $x \geq 2$ ,  $y \leq 4$ .

**Травлення поліїмідів, полімерів.** Полімерні плівки (фоторезист, поліїмід або їхні комбінації) травлять у кисні чи його суміші з CF<sub>4</sub> і Ar. Відомо, що добавлення CF<sub>4</sub> в кисень (10 ÷ 20%) різко підвищує швидкість травлення полімерів. Основними чинниками, що впливають на швидкість травлення, є концентрація атомарного фтору, густина іонного струму на підкладці та енергія іонів. Експериментами встановлено, що незважаючи на зниження швидкості травлення зі зменшенням концентрації атомарного фтору, повної кореляції між цими величинами немає. На кривій залежності швидкості травлення полімерів від енергії іонів виявлена порогова ділянка,

яка відповідає рівню енергії, вище якого в процесі травлення починає відігравати роль не тільки стимуляція хімічної реакції, але й процес розпилення. Також визначено, що в процесі травлення полііміда в НВЧ ЕЦР-реакторах анізотропія та селективність до маски ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) і нижче розташованого шару ( $\text{Si}$ ) є доволі високі ( $> 8 \div 10$ ).

**Травлення шарів  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ .** Напівпровідники типу  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , такі як  $\text{InP}$  та  $\text{GaAs}$ , надзвичайно чутливі до іонного бомбування, яке може змінювати їхні електричні та оптичні властивості. В зв'язку з цим надзвичайно важливим є пошук оптимальних умов травлення цих матеріалів у НВЧ ЕЦР-реакторах з високою концентрацією активних частинок та низькою енергією іонів ( $< 20$  eV). Для травлення  $\text{InP}$ ,  $\text{InGaAs}$ ,  $\text{AlInAs}$ ,  $\text{GaAs}$  найчастіше використовують газову суміш  $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ . Швидкість травлення  $\text{InP}$  та  $\text{InGaAs}$  лінійно зростає зі збільшенням ВЧ-зміщення підкладки і вдвічі перевищує швидкість травлення  $\text{GaAs}$ .

Такий процес надзвичайно ефективний для травлення шаруватих структур (надграток), наприклад  $\text{In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As-GaAs}$  або  $\text{WSi}_x$  / полі- $\text{Si}^*$ , та надтонкого ( $< 10$  нм) підзатворного діелектрика з високою селективністю ( $> 100$ ).

## **12.8. Діагностика плазми та визначення моменту закінчення процесу травлення технологічної САПР**

Методи діагностування плазми почали розвивати задовго до використання плазмових процесів у технології напівпровідникових приладів. Перші експерименти з плазмою або тліючим розрядом були проведені ще в XIX ст. Фарадеєм і Круксом. Впритул до появи мікропроцесорів плазмову техніку та тліючий розряд застосовували здебільшого для генерування вільних радикалів та іонів, які використовували в мас-спектрометрії, абсорбційній спектроскопії та інших аналітичних методах, де діагностиці плазми відводили не надто важливу роль. Тепер, у зв'язку з використанням плазмових методів оброблення для виробництва суб- і наномікронних структур така діагностика є вже вкрай необхідна.

Упродовж останніх десяти років було опубліковано значну кількість робіт, присвячених аналізу плазмових процесів і систем, які використовуються для оброблення напівпровідників. Метою цього підрозділу є критичне оцінювання методів діагностування плазмових систем, які застосовуються в субмікронній технології формування структур ВІС. Важливість такого аналізу полягає в тому, що:

**По-перше**, плазмові процеси використовуються як для осаджування тонких шарів, так і для їхнього локального травлення. Оскільки процеси травлення застосовуються набагато частіше, ніж процеси осаджування, то більше уваги буде приділено діагностиці процесів травлення. Крім того, процес травлення часто полягає у видаленні попередньо нанесеного на підкладку шару, тому визначення моменту його повного видалення є надзвичайно важливим для успішного застосування того чи іншого методу травлення. Процеси осаджування тонких шарів часто контролюються тільки

за часом, тому для отримання необхідної товщини достатньо враховувати середню швидкість осаджування. Однак і тут важливо контролювати електрофізичні властивості осаджуваних шарів. Тому всі методи діагностування плазми в однаковій мірі придатні для контролю як для процесів осаджування, так і процесів травлення.

**По-друге**, більшість робіт, присвячених використанню плазмової діагностики, відносяться до кремнієвої технології формування структур. Емісійна спектроскопія може бути легко використана як для діагностування травлення GaAs в плазмі  $CCl_4$ , так і для травлення полікремнію чи силіциду в плазмі  $SF_6$ .

Методи діагностування плазми на перших порах застосовували для досконалого вивчення хімічних і фізичних процесів, які відбуваються в тліючому розряді. Значна кількість експериментальних результатів щодо механізмів травлення та осаджування була отримана за допомогою всього комплексу діагностичних методів, що перетворило сучасну плазмохімію в науку, яка супроводжує розвиток суб- і наномікронної технології.

**Табл. 12.4.** Методи діагностування плазми

1.	Визначення втрат або приросту матеріалу	Кварцова мікروвага	Втрати чи приріст матеріалу	Швидкість осаджування, травлення, щільність плівки
2.	Емісійна спектроскопія	Монохроматор-фотодетектор	Емісійний спектр	Склад і температура газу
3.	Хемілюмінесценція	Монохроматор-фотодетектор	Емісійний спектр на виході з реактора	Склад газу
4.	Флюоресценція, що збуджується лазером	Лазер, монохроматор-фотодетектор	Емісійний спектр, що збуджується лазером	Склад і температура газу, концентрація компонентів
5.	Мас-спектрометрія	Квадрупольний мас-спектрометр	Спектр мас	Склад газової суміші
6.	Ленгмюрівський зонд	Зонд, джерело живлення, спектрометр, термостат	Вольтамперні характеристики плазми	Щільність електронів та іонів, температура електронів
7.	Вимірювання з застосуванням пучків	Іонне джерело, кварцова мікروвага, квадрупольний мас-спектрометр, оже-спектрометр, монохроматор-фотодетектор	Втрата чи приріст матеріалу, мас-спектр, енергія іонів, кут падіння пучка	Швидкість травлення, склад реагентів, енергія активації



Неможливо отримати повний опис хімічних і фізичних процесів у плазмі на основі застосування одного вибраного методу діагностування. В табл. 12.4 названо деякі діагностичні методи, вказано відповідне їм типове обладнання, його характеристики, а також параметри плазми.

Інформативність усіх методів в тій чи іншій мірі обмежена. Наприклад, емісійна спектроскопія дає інформацію тільки щодо тих молекул та атомів, які випромінюють світло після збудження тліючим розрядом. Однак не всі частинки в розряді випромінюють в діапазонах спектра, доступних для реєстрування. Щодо мас-спектрометричного визначення складу розряду, то в результаті хімічних реакцій, які відбуваються між газом розрядної камери та аналізатором, можуть мати місце суттєві спотворення відносних концентрацій компонентів. Власне через такі або подібні обмеження, властиві також іншим аналітичним методам, цілісна картина процесів, що відбуваються в плазмі, складається із суми результатів, отриманих різними діагностичними методами, які доповнюють один одного.

Однією з переваг плазмового травлення, яке являє собою важливий елемент субмікронної технології, є можливість детектування деяких параметрів плазми з метою визначення моменту завершення процесу. Безпосереднє

**Табл. 12.5.** Емісійні лінії, за якими визначають момент закінчення травлення функціональних шарів технологічної САПР

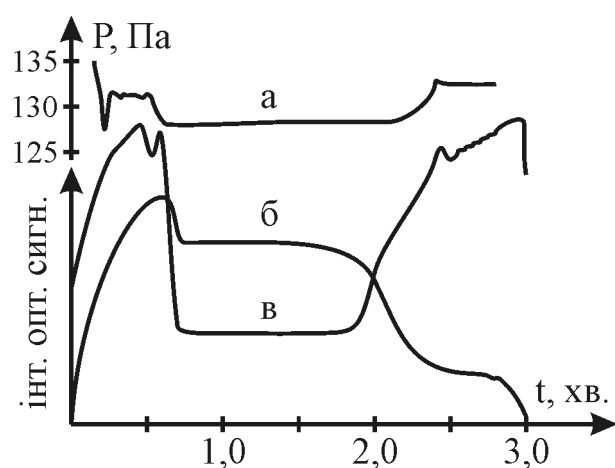
№ п/п	Функціональний шар	Реагент	Випромінюючий компонент	Довжина хвилі, нм	Примітка
1.	Полікремній	SF <sub>6</sub> , CF <sub>4</sub> - -O <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , CCl <sub>4</sub>	F (реагент), CO (продукт) SiCl (продукт)	704 298, 484, 500 287	Технологія формування розведення
2.	Нітрид кремнію (оксинітрид кремнію)	CF <sub>4</sub> -O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> , CN(продукт) N <sub>2</sub> (продукт) F (реагент)	674 387 704	Технологія формування ізоляції, гетера
3.	Оксид кремнію	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> , CHF <sub>3</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	CO (продукт)	484	Технологія формування маски для імплантаційних процесів
4.	Металеве розведення алюмінію і його сплавів, силіциди	Cl <sub>2</sub> , CCl <sub>4</sub> , BCl <sub>3</sub>	Al (продукт) AlCl (продукт) Cl <sub>2</sub> /CCl (реагент)	396 261 255	Технологія формування верхнього рівня розведення
5.	Резист	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	CO (продукт) OH (продукт) H (продукт, реагент) O (реагент)	298, 484 309 656 777, 843	Зняття фоторезисту, як маски для іонного легування

визначення моменту закінчення процесу особливо важливе для плазмового травлення, оскільки його селективність, зазвичай, поступається селективності рідинного травлення. Наприклад, плазмове травлення  $\text{SiO}_2$  відносно легованого кремнію чи полікремнію характеризується селективністю не вищою 15:1, тоді як рідинне травлення в розчині плавикової кислоти забезпечує яку завгодно високу селективність.

Методи визначення моменту закінчення процесу травлення в плазмі можна розділити на дві великі групи: 1) методи, які реєструють зміну деяких параметрів плазми під час процесу травлення; 2) методи, які базуються на змінах, що відбуваються на поверхні оброблюваної пластини. Кожна з цих груп методів має свої переваги та обмеження, через що не існує цілісної системи щодо вибору необхідного методу контролю процесу плазмохімічного оброблення. Тому завжди слід вибирати певний комплекс методів.

Насамперед розглянемо першу групу методів. Майже всі ранні діагностичні методи застосовували для визначення моменту закінчення процесу травлення, оскільки вони визначали якість формування топології структур ВІС. Однак найчастіше з цією метою реєстрували емісійні спектри, а саме емісійні смуги певних реагентів або продуктів реакції, які можуть свідчити про перебіг процесу травлення та момент його закінчення. В табл. 12.5 вказано деякі емісійні лінії, реєстрування яких визначає момент закінчення процесу травлення. Тут варто зауважити, що в деяких процесах можна реєструвати лінії як реагентів, так і продуктів реакції. Однак завжди, коли це можливо, бажано реєструвати спектр продуктів реакції, оскільки інтенсивність їхніх ліній суттєво змінюється на завершальній стадії травлення.

На рис. 12.23 подано графіки зміни інтенсивності деяких ліній, які спостерігаються під час травлення Al в суміші  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$  та  $\text{H}_2$ . Лінія



**Рис. 12.23.** Травлення Al в плазмі хлору: а) зміна тиску в процесі травлення Al товщиною 1,2 мкм; б) зміна амплітуди емісійного піку Al при  $\lambda = 396$  нм; в) зміна емісійного піку  $\text{Cl}_2$  при  $\lambda = 255$  нм

396 нм, яка пов'язана з емісією атомів алюмінію, зростає за амплітудою в процесі травлення і через 2,5 хв спадає до початкового рівня. Випромінювання молекул  $\text{Cl}_2$  ( $\lambda = 255$  нм), навпаки, різко спадає на початку травлення та повертається до початкової інтенсивності після закінчення травлення. В цьому випадку для визначення моменту закінчення травлення можна використовувати випромінювання як реагенту  $\text{Cl}_2$ , так і Al, який є продуктом реакції. Якщо необхідно травити алюмінієвий сплав чи силіцид, то додатково можна використовувати спектр рідкісноземельних чи тугоплавких металів.

Одним із обмежень застосування оптичної спектроскопії є відсутність

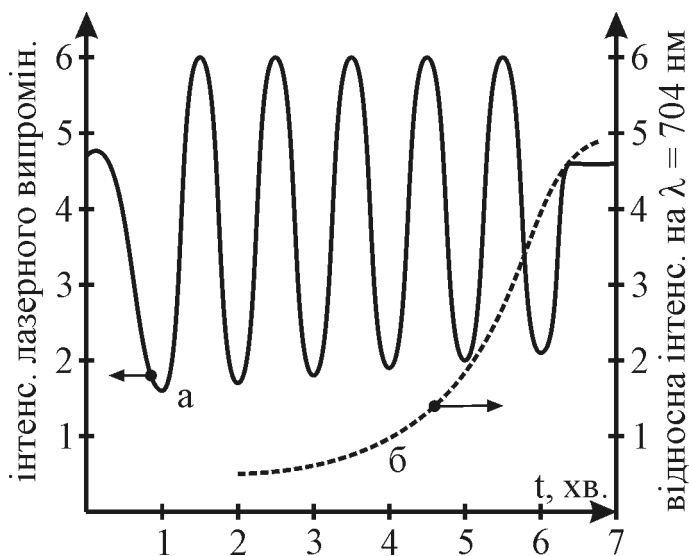
придатних для реєстрування ліній випромінювання деяких компонентів. Ті компоненти, для яких такі лінії існують, наведені в табл. 12.5. Друге обмеження емісійної діагностики пов'язане з необхідністю захисту фотодетектора від кімнатного світла (в приміщенні). Якщо реєструють світло з довжиною хвилі меншою 320 нм, то вже необхідна кварцова оптика. Третє обмеження пов'язане зі складністю визначення моменту завершення процесу травлення чи профілювання контактних вікон розміром меншим  $1 \times 1$  мкм, оскільки площа контактів становить лишень  $1,7 \div 2,5\%$  всієї площі пластини. Всі ці проблеми тепер вирішують за допомогою комп'ютерних методів реєстрування та відповідних прикладних програм опрацювання даних.

Одним із простих та ефективних методів визначення моменту закінчення травлення є реєстрування зміни тиску в реакційній камері. Такий метод особливо зручний тому, що всі плазмові реактори обладнані тим чи іншим пристроєм для вимірювання тиску під час травлення. На рис. 12.23 показано зміну тиску та зміну інтенсивності випромінювання Al та  $Cl_2$  під час травлення Al. Співставлення цих залежностей переконливо свідчить про те, що момент завершення процесу травлення є достатньо керованим для забезпечення топологічних розмірів елементів згідно конструктивно-топологічних обмежень проектних норм.

Ще одним із способів визначення моменту закінчення процесу травлення є реєстрування ступеня розлаштування навантаження, тобто в цьому випадку реєструється зміна імпедансу плазми. Таке явище спостерігається в процесах плазмохімічного травлення Al,  $Si_3N_4$  і полікремнію, а також інших діелектричних та металевих шарів. Цей метод легко піддається автоматизації з використанням комп'ютерних засобів.

Розглянемо тепер другу групу методів визначення моменту закінчення процесу плазмового травлення, яка ґрунтується на контролі за властивостями поверхні тестової пластини, а не плазми. Найпоширенішим методом цієї групи є реєстрування лазерного випромінювання, відбитого поверхнею взірця-пластини, яка підлягає плазмовому травленню.

Цей метод відноситься до тестових і полягає в реєструванні лазерного променя, відбитого від поверхні пластини з функціональним шаром, який травиться за допомогою плазми. У випадку травлення металевих плівок завершення процесу травлення супроводжується зміною відбивної здатності поверхні, яку контролюють за допомогою спеціальних міток суміщення в проєкційній чи контактній літографії. В процесі травлення прозорих діелектричних плівок спостерігається періодична зміна інтенсивності відбитого світла, пов'язана з інтерференцією променів, відбитих від поверхні плівки та підкладки. Рис. 12.24 демонструє періодичну залежність, яка спостерігалась під час травлення плівки легovanого полікремнію на  $SiO_2$ . Періодичність зміни відбитого сигналу (рис. 12.24, а) можна також використати для контролю швидкості травлення плазмового процесу, причому за стабільністю періоду коливань можна визначати зміну швидкості травлення в реальному масштабі часу. Такий метод застосовний для всіх без винятку плівок.



**Рис. 12.24.** Порівняння сигналів для визначення моменту закінчення процесу травлення полі-Si в плазмі  $\text{CF}_4\text{-O}_2$ : а) методом лазерної інтерферометрії; б) за сигналом випромінювання атомів фтору при  $\lambda = 704$  нм

Зміна коефіцієнта відбиття від поверхні під час травлення металевих плівок Al, Ti, Ta, Mo, W вказує на завершення процесу плазмового травлення, а періодичний сигнал від діелектричної плівки свідчить про необхідність його продовження. Така лазерна інтерферометрія широко використовується для регулювання процесу травлення рельєфу чи профілювання вікон на підкладках без стоп-шару. При цьому сам рельєф відіграє роль інтерференційної ґратки, а точність визначення глибини травлення становить  $1 \div 3\%$ . Використовуючи спеціальні тестові структури, також можна визначати з високою точністю (до  $1\%$ ) ступінь анізотропності процесу.

Отже, в цьому розділі досліджено фізико-технологічні особливості плазмових процесів травлення та осадження функціональних шарів структур ВІС з використанням НВЧ реакторів електронно-циклотронного резонансу, розглянуто сучасні конструкції реакторів НВЧ-оброблення структур ВІС для травлення та осадження шаруватих структур (надґраток), а також встановлено критерії діагностування плазми та визначення моменту закінчення процесів травлення чи осадження на основі їх комп'ютерного моделювання.

На завершення слід відмітити, що широке впровадження технологій НВЧ-плазмового оброблення поверхні виробів електронної техніки зумовлені, насамперед, тим, що всім, реалізованим на їхній основі процесам, притаманні висока енергетична ефективність, селективність, висока швидкість та продуктивність. Важливим чинником також є те, що достатньо легко вдається забезпечити оптимальні для здійснення плазмових процесів параметри НВЧ-плазми, такі як: ступінь іонізації, температура електронів та питомий енерговнесок.

## Розділ 13. РЕЛАКСАЦІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ ГЛИБОКИХ РІВНІВ

У сучасній технології суб- і наноструктур для дослідження дефектоутворення в напівпровідникових технологічних шарах, зумовленого в тому числі імплантаційним обробленням, широко застосовують методи релаксаційної (нестационарної) спектроскопії (РС). Вони полягають у вимірюванні параметрів перехідного (релаксаційного) процесу зміни в часі зарядового стану глибоких електронних та діркових пасток у досліджуваному матеріалі після дії імпульсів напруги чи світла. Методи РС дозволяють визначати енергію активації (іонізації) таких пасток, переріз захоплення ними основних і неосновних зарядів, а також отримувати інформацію щодо спектральної густини та просторового розміщення перезаряджуваних центрів. Найпоширенішим релаксаційним методом дослідження напівпровідникових структур є метод ємнісної РС та його різноманітні модифікації.

Вибір конкретного методу РС визначається параметрами досліджуваних структур. Однією з переваг методу зарядової РС, на відміну від ємнісної РС, є можливість дослідження структур, ВЧ-ємність яких не залежить від зарядового стану об'ємних пасток і поверхневих станів. Така ситуація характерна, наприклад, для гетероструктур з товщиною напівпровідникових шарів, меншою тієї, яка необхідна для формування збідненого шару, або ж у випадку закріплення рівня Фермі на межі розділу діелектрик-напівпровідник. У цьому розділі розглянуто фізичні нестационарні (релаксаційні) процеси, що відбуваються в напівпровідникових структурах, підданих короткочасному електричному, оптичному чи іншому впливу, та які є об'єктом релаксаційної спектроскопії.

### 13.1. Ємнісна релаксаційна спектроскопія глибоких рівнів як метод визначення характеристик пасток у напівпровідниках

Цей метод належить до високоефективного інструменту для електрофізичного діагностування напівпровідникових матеріалів, зокрема шаруватих наноструктур, з яких формують резонансно-тунельні транзистори, діоди та тонкоплівкові сонячні елементи.

Існує ряд методів, призначених для вивчення властивостей безвипромінювальних центрів, наприклад, метод термостимульованої ємності (англ.: Thermally Stimulated Capacitance, TSCAP). Вони полягають у спостереженні за зміною зарядового стану таких центрів та можуть використовувати або ємність р-п-переходу чи бар'єра Шотткі, або струми, що виникають у процесі перезаряджання цих центрів. Однак такі методи або не мають достатньої чутливості та експресності, або не охоплюють енергетичний інтервал глибин спостережуваних пасток, або ж не мають спектроскопічного характеру.

Метод ємнісної нестационарної спектроскопії глибоких рівнів, (англ.: Capacitance Deep Level Transient Spectroscopy, C-DLTS) має унікальні властивості для дослідження пасток у широкому інтервалі енергій. Він полягає у вимірюванні релаксаційної високочастотної ємності бар'єрних структур, сканованої в широкому температурному діапазоні, та має значні

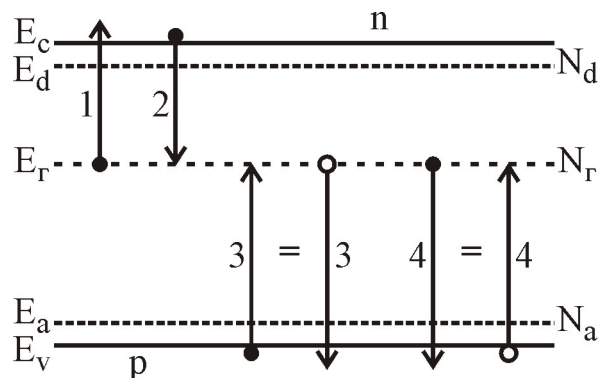
переваги перед методом термостимульованого струму (англ.: Thermally Stimulated Current, TSC) в силу вищої захищеності від шумів та струмів втрат через поверхневі канали рекомбінації, а також завдяки тому, що він дозволяє розрізняти пастки основних і неосновних носіїв заряду. Крім того, метод ЄСГР також має значно вищі граничну чутливість та інтервал спостереження глибин залягання пасток порівняно з методом термостимульованої ємності.

Релаксація ємності пов'язана з поверненням до термічної рівноважної заселеності глибокого рівня з нерівноважного стану, в який цей рівень переходить під дією стимулюючого імпульсу. Вимірюючи час релаксації (стала релаксації) як функцію температури, можна визначити енергію іонізації рівня, тобто його положення в забороненій зоні напівпровідника. Початкова величина сигналу релаксації залежить від концентрації пасток. В якості стимулюючого імпульсу до досліджуваного взірця використовують один або декілька імпульсів напруги чи світла, залежно від різновиду методу C-DLTS.

Наявність пастки проявляється у вигляді додатного або від'ємного піка на тлі нульового рівня під час температурного сканування. Висота піка пропорційна концентрації пастки, а його знак вказує на відповідність пастки основним чи неосновним носіям заряду. Положення піка однозначно визначається вибором стробуючих імпульсів (моментів фіксування відліку) інтегратора та властивостями термічної емісії відповідної пастки.

### 13.2. Статистика рекомбінації Холла-Шоклі-Ріда

Розглянемо спрощену модель Холла-Шоклі-Ріда, яка описує рекомбінацію електронів та дірок з участю глибоких рівнів. Вважатимемо, що напівпровідник (рис. 13.1), крім мілких донорів та акцепторів, містить також глибокі центри з концентрацією  $N_T$ , яким відповідає єдиний глибокий рівень у забороненій зоні з енергією  $E_T$ . Такі глибокі центри можуть бути атомами домішки чи дефектами кристалічної ґратки: вакансіями, міжвузловими атомами тощо. Також вважатимемо, що кожен глибокий центр може захопити або віддати (емітувати) тільки один електрон, тобто є однозарядним. Захоплення та емісія електронів глибоким рівнем може одночасно відбуватися з участю зони провідності, валентної зони, а також мілких донорних і акцепторних рівнів. Однак внаслідок значної (порівняно зі сталою ґратки) відстані між глибокими центрами та атомами мілкої домішки імовірність обміну електронами між ними є вкрай низька, і нею можна знехтувати. Емісію електронів у валентну зону доцільніше розглядати як захоплення дірок з неї глибоким рівнем. Аналогічно захоплення електронів з валентної зони еквівалентне емісії дірок з глибокого рівня в цю



**Рис. 13.1.** Процеси, що відповідають за заповнення глибокого рівня електронами

валентної зони, а також мілких донорних і акцепторних рівнів. Однак внаслідок значної (порівняно зі сталою ґратки) відстані між глибокими центрами та атомами мілкої домішки імовірність обміну електронами між ними є вкрай низька, і нею можна знехтувати. Емісію електронів у валентну зону доцільніше розглядати як захоплення дірок з неї глибоким рівнем. Аналогічно захоплення електронів з валентної зони еквівалентне емісії дірок з глибокого рівня в цю

зону. Таким чином, імовірність  $f$  ( $0 \leq f \leq 1$ ) заповнення глибокого рівня електронами залежить від чотирьох взаємоконкуруючих процесів (рис. 13.1), кожен з яких характеризується власною швидкістю (коефіцієнтом):

- 1) емісія електрона з глибокого рівня в зону провідності;
- 2) захоплення глибоким рівнем електрона із зони провідності;
- 3) емісія дірки з глибокого рівня у валентну зону;
- 4) захоплення глибоким рівнем дірки з валентної зони.

Кількість електронів, які захоплюються глибоким рівнем із зони провідності, пропорційна концентрації  $n$  електронів у цій зоні та кількості вільних (незаповнених) глибоких центрів  $N_r(1-f)$ , і становить  $\gamma_n n N_r(1-f)$ , де  $\gamma_n$  – коефіцієнт пропорційності, який називається коефіцієнтом захоплення електрона. При цьому величина  $c_n = \gamma_n n$ , яка не залежить від концентрації глибоких центрів та імовірності їх заповнення, називається швидкістю захоплення електронів глибоким рівнем і має розмірність  $[c^{-1}]$ .

Кількість електронів, які емітуються з глибокого рівня в зону провідності, пропорційна кількості заповнених електронами глибоких центрів:  $e_n N_r f$ , де  $e_n$  – коефіцієнт пропорційності розмірністю  $[c^{-1}]$ , який називається швидкістю емісії електронів і який можна визначити з умов термічної рівноваги. В рівноважному стані кількість електронів у зоні провідності незмінна, тобто кількість захоплених із зони та емітованих в неї електронів однакова:

$$\gamma_n n_0 \cdot N_r(1-f_0) = e_n N_r f_0, \quad (13.1)$$

де  $f_0$  – рівноважне значення  $f$ , яке описується за допомогою функції Фермі:

$$f_0 = \frac{1}{1 + \exp[(E_r - E_F)/kT]}. \quad (13.2)$$

Тоді

$$\begin{aligned} e_n &= \gamma_n n_0 \frac{1-f_0}{f_0} = \gamma_n n_0 \cdot \exp\left[\frac{E_r - E_F}{kT}\right] = \gamma_n n_0 \cdot \exp\left[\frac{E_c - E_F}{kT} - \frac{E_c - E_r}{kT}\right] = \\ &= \gamma_n N_c \exp\left[-\frac{E_c - E_r}{kT}\right] = \gamma_n n_1, \end{aligned} \quad (13.3)$$

де  $N_c$  – ефективна густина станів у зоні провідності,  $E_F$ ,  $E_c$  – енергії Фермі та нижнього краю зони провідності відповідно,  $n_1$  – рівноважна концентрація електронів у зоні провідності, якщо рівень Фермі збігається з глибоким рівнем  $E_r$ :

$$n_1 = N_c \exp\left[-\frac{E_c - E_r}{kT}\right]. \quad (13.4)$$

З урахуванням (13.3) швидкість зміни концентрації електронів на глибокому рівні  $E_r$  внаслідок обміну між цим рівнем та зоною провідності становить

$$\left(\frac{dn_r}{dt}\right)_c = \gamma_n n \cdot N_r(1-f) - e_n N_r f = \gamma_n N_r [n(1-f) - n_1 f]. \quad (13.5)$$

Розглянемо тепер процеси обміну електронами між глибоким рівнем та валентною зоною, які описуються подібними до (13.1) – (13.5) співвідно-

шеннями. Кількість дірок, захоплених глибоким рівнем з валентної зони (електронів, емітованих у валентну зону), пропорційна концентрації  $p$  дірок у цій зоні та кількості заповнених електронами (незаповнених дірками) глибоких центрів  $N_{\Gamma} f$  і становить  $\gamma_p p N_{\Gamma} f$ , де  $\gamma_p$  – коефіцієнт захоплення дірки. Величина  $c_p = \gamma_p p$  розмірністю  $[c^{-1}]$ , яка не залежить від концентрації глибоких центрів та імовірності їх заповнення, називається швидкістю захоплення дірок глибоким рівнем. Кількість дірок, які емітуються з глибокого рівня у валентну зону, пропорційна кількості незаповнених електронами глибоких центрів:  $e_p N_{\Gamma} (1 - f)$ , де коефіцієнт пропорційності  $e_p$  розмірністю  $[c^{-1}]$ , який називається швидкістю емісії дірок, визначають з умов термічної рівноваги. Оскільки кількість дірок у валентній зоні за таких умов незмінна, то

$$\gamma_p p_0 \cdot N_{\Gamma} f_0 = e_p N_{\Gamma} (1 - f_0). \quad (13.6)$$

Враховуючи (13.2), отримуємо аналогічне (13.3) співвідношення:

$$\begin{aligned} e_p = \gamma_p p_0 \frac{f_0}{1 - f_0} &= \gamma_p p_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_{\Gamma} - E_F}{kT}\right] = \gamma_p p_0 \cdot \exp\left[\frac{E_F - E_v}{kT} - \frac{E_{\Gamma} - E_v}{kT}\right] = \\ &= \gamma_p N_v \exp\left[-\frac{E_{\Gamma} - E_v}{kT}\right] = \gamma_p p_1, \end{aligned} \quad (13.7)$$

де  $N_v$  – ефективна густина станів у валентній зоні,  $E_v$  – енергія верхнього краю валентної зони,  $p_1$  – рівноважна концентрація дірок у цій зоні провідності, якщо рівень Фермі збігається з глибоким рівнем  $E_{\Gamma}$ :

$$p_1 = N_v \exp\left[-\frac{E_{\Gamma} - E_v}{kT}\right]. \quad (13.8)$$

Таким чином, швидкість зміни концентрації електронів на глибокому рівні  $E_{\Gamma}$  внаслідок обміну між цим рівнем та валентною зоною становить:

$$\left(\frac{dn_{\Gamma}}{dt}\right)_v = e_p N_{\Gamma} (1 - f) - \gamma_p p \cdot N_{\Gamma} f = \gamma_p N_{\Gamma} [p_1 (1 - f) - p f]. \quad (13.9)$$

Тоді повна швидкість зміни заповнення глибокого рівня електронами становитиме суму (13.5) та (13.9):

$$\frac{dn_{\Gamma}}{dt} = \left(\frac{dn_{\Gamma}}{dt}\right)_c + \left(\frac{dn_{\Gamma}}{dt}\right)_v = \gamma_n N_{\Gamma} [n(1 - f) - n_1 f] + \gamma_p N_{\Gamma} [p_1 (1 - f) - p f]. \quad (13.10)$$

Якщо заселеність глибокого рівня електронами незмінна, тобто  $dn_{\Gamma}/dt = 0$ , то з (13.10) отримуємо, що стаціонарна концентрація електронів на глибокому рівні описується формулою:

$$\begin{aligned} n_{\Gamma,ст} = N_{\Gamma} \cdot f_{ст} &= N_{\Gamma} \cdot \frac{\gamma_n n_{ст} + \gamma_p p_1}{\gamma_n (n_{ст} + n_1) + \gamma_p (p_{ст} + p_1)} = \\ &= N_{\Gamma} \cdot \frac{c_{n,ст} + e_p}{(c_{n,ст} + c_{p,ст}) + (e_n + e_p)} \end{aligned} \quad (13.11)$$

і залежить від стаціонарних (рівноважних) концентрацій електронів ( $n_{ст}$ ) та дірок ( $p_{ст}$ ) у зоні провідності та валентній зоні відповідно.

Рівняння (13.11) універсальне і годиться для опису заповнення електро-



нами (дірками) глибокого рівня у довільному напівпровіднику, однак на практиці рідко трапляються випадки, коли всі величини  $c_{n,ст}$ ,  $c_{p,ст}$ ,  $e_n$ , та  $e_p$  одного порядку. (Така ситуація можлива у власному напівпровіднику, в якому глибокий рівень розташовується поблизу рівня Фермі, тобто посередині забороненої зони).

У напівпровідниках n-типу концентрація електронів (основних носіїв заряду) в зоні провідності набагато вища, ніж концентрація дірок (неосновних носіїв) у валентній зоні:  $n_{ст} \gg p_{ст}$ . При цьому також  $n_{ст} \gg n_1$  та  $n_{ст} \gg p_1$ , тобто швидкість захоплення електронів глибоким рівнем із зони провідності  $c_{n,ст}$  набагато перевищує за величиною  $c_{p,ст}$ ,  $e_n$ , та  $e_p$ . Тоді, згідно з (13.11), такий глибокий рівень повністю заповнений електронами. Якщо глибокий центр є акцептором, то він заповнюється електронами із зони провідності, компенсуючи мілку донорну домішку. Такі пастки акцепторної ("діркової") природи прийнято називати **дірковими пастками**, незважаючи на те, що вони фактично є пастками для електронів. Якщо ж глибокий центр проявляє донорні властивості, то він уже заповнений електронами і не впливає (за умови низьких температур) на загальну концентрацію електронів у зоні провідності.

В напівпровідниках p-типу, навпаки, концентрація дірок у валентній зоні значно перевищує концентрацію електронів:  $p_{ст} \gg n_{ст}$ . Для такого напівпровідника заповнення глибокого рівня електронами визначається винятково швидкістю захоплення дірок з валентної зони  $c_{p,ст}$ , а величини  $c_{n,ст}$ ,  $e_n$ , та  $e_p$  є набагато меншими. В цьому випадку глибокий рівень повністю незаповнений електронами (заповнений дірками). Глибокі центри донорної природи (так звані **електронні пастки**) в напівпровіднику p-типу компенсують мілкі акцептори, а глибокі акцептори практично не впливають на концентрацію дірок у валентній зоні (за низьких температур).

В шарі просторового заряду (в збідненому шарі) p-n-переходу чи контакту метал-напівпровідник концентрація вільних носіїв заряду низька і набагато нижча їхніх рівноважних концентрацій, тобто  $n_{ст} \ll n_1$  та  $p_{ст} \ll p_1$ . При цьому в межах практично всього збідненого шару також  $n_{ст} \ll p_1$ , тобто заповнення глибокого рівня електронами відбувається внаслідок емісії дірок у валентну зону ( $c_{n,ст} \ll e_p$ ). Для напівпровідника, що перебуває за таких умов, із (13.9) отримуємо:

$$n_{г,ст} = N_{г} \cdot \frac{\gamma_p p_1}{\gamma_n n_1 + \gamma_p p_1} = N_{г} \cdot \frac{e_p}{e_n + e_p}. \quad (13.12)$$

Внаслідок експоненційної залежності  $n_1$  та  $p_1$  від енергії глибокого рівня  $E_{г}$  (див. (13.4) та (13.8)) ці величини зазвичай сильно відрізняються між собою. Дійсно, поділивши (13.3) на (13.6), отримуємо:

$$\begin{aligned} \frac{e_n}{e_p} &\equiv \frac{\gamma_n n_1}{\gamma_p p_1} = \frac{\gamma_n N_c}{\gamma_p N_v} \cdot \exp\left[-\frac{E_c - E_{г}}{kT} + \frac{E_{г} - E_v}{kT}\right] = \\ &= \frac{\gamma_n N_c}{\gamma_p N_v} \cdot \exp\left[\frac{(E_c - E_v) - 2(E_c - E_{г})}{kT}\right]. \end{aligned} \quad (13.13)$$

Тут величина  $(E_c - E_v) - 2(E_c - E_T) = 2[(E_c - E_v)/2 - (E_c - E_T)]$  фактично означає подвійну енергетичну відстань глибокого рівня від середини забороненої зони. Оскільки ефективні густини станів у зоні провідності та валентній зоні напівпровідника мало відрізняються між собою, зокрема для кремнію  $N_c/N_v \approx 2,5$ , то з (13.11) виходить, що для глибокого рівня, розташованого вище середини забороненої зони всього на  $4 \div 5$  kT ( $\approx 0,1$  eV за температури 300 K), виконується нерівність  $\gamma_p p_1 \ll \gamma_n n_1$  ( $e_p \ll e_n$ ) за умови, що  $\gamma_p$  та  $\gamma_n$  не надто відрізняються між собою.

Тоді згідно з (13.12) виходить, що такий глибокий рівень  $E_T$  практично незаповнений електронами. Аналогічно глибокий рівень, розташований у нижній половині забороненої зони, фактично повністю заповнений електронами, оскільки для нього  $\gamma_p p_1 \gg \gamma_n n_1$  ( $e_p \gg e_n$ ). (Насправді ж, як буде показано далі в п. 13.5, в р-n-переході чи бар'єрі Шоттки заповнення глибокого рівня визначається співвідношенням між його енергією та енергією квазірівнів Фермі електронів і дірок). Така особливість заповнення глибоких рівнів електронами значно спрощує аналіз експериментальних даних і може бути використана для класифікації глибоких рівнів як пасток основних чи неосновних носіїв заряду. Електронні пастки (основних носіїв заряду в напівпровіднику n-типу та неосновних – у напівпровіднику р-типу) здебільшого розташовуються у верхній половині забороненої зони, тоді як діркові пастки (неосновних носіїв заряду в напівпровіднику n-типу та основних – у напівпровіднику р-типу) – у нижній половині.

### 13.3. Нестационарні процеси з участю глибоких рівнів

Розглянемо тепер перехідні процеси заповнення електронами глибокого рівня  $E_T$ , які виникають внаслідок інжекції основних чи неосновних носіїв заряду в збіднений шар. Таку інжекцію можна забезпечити раптовою зміною напруги, прикладеної до р-n-переходу (бар'єра Шоттки) чи освітлення збідненого шару квантами світла з відповідною довжиною хвилі. Підставивши в (13.10)  $n = n_{ст} + \Delta n$ ,  $p = p_{ст} + \Delta p$ ,  $f = f_{ст} + \Delta f$ ,  $\Delta n_T = N_T \Delta f$  та врахувавши (13.11), отримуємо:

$$\begin{aligned} \frac{d(\Delta n_T)}{dt} = & -[\gamma_n (n_{ст} + n_1) + \gamma_p (p_{ст} + p_1)] \cdot \Delta n_T + \gamma_n N_T (1 - f_{ст}) \cdot \Delta n - \\ & - \gamma_p N_T f_{ст} \Delta p - (\gamma_n \Delta n + \gamma_p \Delta p) \cdot \Delta n_T. \end{aligned} \quad (13.14)$$

Тут останнім членом рівняння можна знехтувати, оскільки він набагато менший (другого порядку малості) від інших. Якщо врахувати також, що внаслідок сильного електричного поля в шарі р-n-переходу стаціонарні концентрації електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні зазвичай встановлюються набагато швидше, ніж стаціонарна концентрація електронів на глибокому рівні, то також можна знехтувати другим та третім членом (13.14). Таким чином, зміна заповнення глибокого рівня відбуватиметься за законом

$$\frac{d(\Delta n_T)}{\Delta n_T} = -[\gamma_n (n_{ст} + n_1) + \gamma_p (p_{ст} + p_1)] \cdot dt. \quad (13.15)$$

Це означає, що стаціонарна концентрація електронів на глибокому рівні встановлюється за експоненціальним законом зі сталою часу

$$\tau = \frac{1}{\gamma_n(n_{ст} + n_1) + \gamma_p(p_{ст} + p_1)}, \quad (13.16)$$

яку називають часом релаксації заповнення глибокого рівня  $E_T$ .

Величина  $\tau$  не залежить від початкового заповнення та концентрації глибоких пасток, однак є функцією стаціонарних концентрацій основних та неосновних зарядів  $n_{ст}$  і  $p_{ст}$ , які в свою чергу залежать від потенціалу координати в шарі просторового заряду. Як було зазначено вище, в збідненому шарі р-п переходу (бар'єра Шоттки) концентрація вільних носіїв заряду набагато нижча їхніх рівноважних концентрацій, тобто  $n_{ст} \ll n_1$  та  $p_{ст} \ll p_1$ . Тому для збідненого шару (13.16) набуває вигляду:

$$\tau = \frac{1}{\gamma_n n_1 + \gamma_p p_1} = \frac{1}{e_n + e_p}. \quad (13.17)$$

Якщо ж врахувати той факт, що для більшості електронних пасток  $e_n \gg e_p$ , а для більшості діркових –  $e_p \gg e_n$ , то час релаксації глибоких рівнів, що відповідають вказаним пасткам, становить  $\tau_n = (e_n)^{-1}$  та  $\tau_p = (e_p)^{-1}$  відповідно.

Після подання на р-п перехід (бар'єр Шоттки) збіднюючої напруги електрони емітуються глибокими пастками зі сталою часу  $\tau_n = (\gamma_n n_1)^{-1}$  (дірки – зі сталою часу  $\tau_p = (\gamma_p p_1)^{-1}$ ) та швидко видаляються електричним полем з шару просторового заряду. При цьому в збідненому шарі густина просторового заряду зростає з часом за рахунок іонізації глибоких пасток.

Коефіцієнти захоплення електронів  $\gamma_n$  і дірок  $\gamma_p$ , які визначають сталу релаксації заповнення глибокого рівня, в свою чергу залежать від перерізів захоплення електронів  $\sigma_n$  і дірок  $\sigma_p$  глибоким центром та середньої теплової швидкості відповідних носіїв заряду:

$$\gamma_n = \sigma_n \bar{v}_n \quad \text{та} \quad \gamma_p = \sigma_p \bar{v}_p, \quad (13.18)$$

де

$$\bar{v}_n = \left( \frac{8kT}{\pi \cdot (m^*)_n} \right)^{1/2}, \quad \bar{v}_p = \left( \frac{8kT}{\pi \cdot (m^*)_p} \right)^{1/2}. \quad (13.19)$$

Як було показано вище, швидкості емісії електронів  $e_n = \gamma_n n_1$  та дірок  $e_p = \gamma_p p_1$  обчислюють відповідно до (13.3) та (13.7). Підставляючи вказані величини у вирази для сталої релаксації з урахуванням (13.18) та (13.19), а також відомих виразів для ефективних густин станів  $N_c$  та  $N_v$  у відповідних зонах:

$$N_c = \frac{2[2\pi(m^*)_n kT]^{3/2}}{h^3}, \quad N_v = \frac{2[2\pi(m^*)_p kT]^{3/2}}{h^3} \quad (13.20)$$

отримаємо:

$$\begin{aligned} \tau_n = (e_n)^{-1} &= (\gamma_n n_1)^{-1} = (\sigma_n \bar{v}_n N_c)^{-1} \exp[(E_c - E_T)/kT] = \\ &= (\sigma_n b_n T^2)^{-1} \exp[(E_c - E_T)/kT] \end{aligned} \quad (13.21)$$

та

$$\begin{aligned}\tau_p = (e_p)^{-1} &= (\gamma_p p_1)^{-1} = (\sigma_p \bar{v}_p N_v)^{-1} \exp[(E_r - E_v)/kT] =, \\ &= (\sigma_p b_p T^2)^{-1} \exp[(E_r - E_v)/kT],\end{aligned}\quad (13.22)$$

де коефіцієнти  $b_n$  та  $b_p$

$$b_n = \frac{16\pi \cdot (m^*)_n k^2}{h^3}, \quad b_p = \frac{16\pi \cdot (m^*)_p k^2}{h^3} \quad (13.23)$$

є константами досліджуваного напівпровідника.

Практично всі релаксаційні методи досліджень глибоких рівнів використовують співвідношення (13.21) та (13.22) для визначення енергії іонізації та перерізу захоплення відповідного носія заряду. Якщо вважати, що переріз захоплення не залежить від температури, то з (13.21) для електронних пасток отримуємо:

$$\ln(\tau_n T^2) = -\ln(\sigma_n b_n) + \frac{E_c - E_r}{kT}. \quad (13.24)$$

Це означає, що графік залежності  $\ln(\tau_n T^2)$  від  $1/T$  (Arrhenius plot) є пряма лінія, тангенс кута нахилу якої до осі абсцис є енергією залягання глибокого рівня відносно нижнього краю зони провідності  $E_c - E_r$ , а точка перетину з віссю ординат дозволяє визначити переріз захоплення електрона:

$$\sigma_n = \frac{1}{\tau_n T^2 b_n}. \quad (13.25)$$

В аналогічний спосіб з (13.22) отримуємо подібне співвідношення для діркових пасток:

$$\ln(\tau_p T^2) = -\ln(\sigma_p b_p) + \frac{E_r - E_v}{kT}, \quad (13.26)$$

однак енергія глибокого рівня відраховуватиметься вже від верхнього краю валентної зони:  $E_r - E_v$ .

Таким чином, спостерігаючи повернення заповнення глибокого рівня (тобто концентрації  $n_r$ ) до стаціонарного значення, можна визначити основні параметри глибоких центрів. Сталу  $\tau$  такої релаксації можна отримати шляхом вимірювання одного з двох фізичних параметрів р-п-переходу: його ємності або струму, що протікає внаслідок зміни зарядового стану пасток. Релаксація ємності використовується в ємнісній спектроскопії глибоких рівнів (C-DLTS), а релаксація струму (заряду) – в зарядовій спектроскопії глибоких рівнів (Q-DLTS). Насамперед розглянемо метод релаксації ємності.

#### 13.4. Вплив релаксаційних процесів на ємність р-п-переходу

Ємність р-п-переходу визначається його площею  $S$  та товщиною шару просторового заряду  $W$ :

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 \cdot S}{W}, \quad (13.27)$$

де  $\epsilon\epsilon_0$  – абсолютна діелектрична проникність напівпровідника. В свою чергу товщина шару просторового заряду залежить від повної концентрації  $(N_i)_n$  та  $(N_i)_p$  іонізованої домішки в п- та р-областях відповідно, а також від

прикладеної до р-п-переходу напруги  $U$  (пряма напруга додатна, зворотна – від'ємна):

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0(U_k - U)}{q} \cdot \left( \frac{1}{(N_i)_n} + \frac{1}{(N_i)_p} \right)}, \quad (13.28)$$

де  $U_k$  – контактна різниця потенціалів,  $q$  – заряд електрона. Очевидно, що будь-яке зростання концентрації іонізованої домішки в п- чи р-області призводитиме до зменшення товщини  $W$  та відповідно до збільшення ємності р-п-переходу.

Повна концентрація іонізованої домішки в кожній з областей р-п-переходу визначається сумарною концентрацією іонізованих донорів і акцепторів як мілких, так і глибоких:

$$N_i = | N_{д.м} - N_{а.м} + (N_{д.г})_i - (N_{а.г})_i |, \quad (13.29)$$

де  $(N_{д.г})_i = N_{д.г} \cdot (1 - f_d)$  та  $(N_{а.г})_i = N_{а.г} \cdot f_a$ , тобто іонізована донорна глибока домішка незаповнена електронами, а іонізована акцепторна глибока домішка, навпаки, незаповнена дірками. Знак модуля відображає той факт, що загальна концентрація  $N_i$  не може бути від'ємним числом. Оскільки мілкі донорні та акцепторні домішки в напівпровіднику повністю іонізовані, то характер зміни ємності після імпульсу основних чи неосновних зарядів фактично визначається зміною заповнення глибокого рівня.

В напівпровіднику п-типу  $N_{д.м} \gg N_{а.м}$ . Тому захоплення основних носіїв заряду (електронів) глибоким рівнем призводить до зменшення концентрації іонізованої домішки незалежно від того, донорний цей рівень чи акцепторний. У цьому випадку спостерігається зменшення ємності р-п-переходу (бар'єра Шотткі). Захоплення неосновних носіїв заряду (дірок), навпаки, призводить до підвищення концентрації іонізованої домішки, тому ємність р-п-переходу зростатиме.

В напівпровіднику р-типу  $N_{д.м} \ll N_{а.м}$ . Основні носії заряду – дірки. Однак і в цьому випадку захоплення основних носіїв глибоким рівнем також матиме той же ефект: сумарна концентрація іонізованої домішки (мілкої акцепторної та глибокої донорної чи акцепторної) буде зменшуватися, що призводитиме до зменшення ємності р-п-переходу. Аналогічно захоплення електронів (неосновних носіїв заряду) завжди супроводжуватиметься збільшенням ємності р-п-переходу.

Якщо в р- та п-областях р-п-переходу містяться глибокі центри одного виду, яким відповідає єдиний глибокий рівень, то в одній області ці центри є пастками основних носіїв заряду, а в іншій – неосновних. Це означає, що відповідні цим областям внески в зміну ємності р-п-переходу матимуть різний знак та компенсуватимуть один одного. Насправді ж, внаслідок різного початкового заповнення глибокого рівня в п- та р-області, зумовленого імпульсом інжекції, основний внесок у зміну ємності р-п-переходу даватиме тільки одна область: п – для електронних пасток та р – для діркових. З огляду на це для дослідження релаксації ємності використовують не р-п-переходи, а контакти метал-напівпровідник (бар'єри Шотткі) або ж абсолютно несимет-

ричні p-n-переходи, так звані p<sup>+</sup>-n- чи n<sup>+</sup>-p-діоди. Для таких структур у (13.28) слід знехтувати одним із доданків (N<sub>i</sub>)<sub>n</sub> або (N<sub>i</sub>)<sub>p</sub>, тому ємність бар'єра Шоттки чи несиметричного діода визначатиметься формулою:

$$C = S \sqrt{\frac{q\epsilon\epsilon_0 N_i}{2(U_K - U)}}. \quad (13.30)$$

Згідно з (13.29) у довільний момент часу повну концентрацію іонізованих центрів одного виду в збідненому шарі можна записати як

$$N_i = N_M \pm n_r(t), \quad (13.31)$$

де n<sub>r</sub>(t) – кількість електронів на глибокому рівні в момент часу t; знак "-" відноситься до напівпровідника n-типу, а знак "+" – до p-типу, тобто електрони є основними чи неосновними носіями заряду відповідно; N<sub>M</sub> – сумарна компенсована мілка домішка, яка у випадку донорних глибоких рівнів рівна |N<sub>д.м</sub> - N<sub>а.м</sub> + N<sub>д.г</sub>|, а у випадку акцепторних становить величину |N<sub>д.м</sub> - N<sub>а.м</sub>|. Тоді вираз для зміни в часі ємності несиметричного p-n-переходу чи бар'єра Шоттки матиме вигляд:

$$\begin{aligned} C(t) &= S \sqrt{\frac{q\epsilon\epsilon_0 [N_M \pm n_r(t)]}{2(U_K - U)}} = S \sqrt{\frac{q\epsilon\epsilon_0 [N_M \pm n_r(\infty)]}{2(U_K - U)}} \cdot \frac{N_M \pm n_r(t)}{N_M \pm n_r(\infty)} = \\ &= C(\infty) \cdot \left( 1 \pm \frac{n_r(t) - n_r(\infty)}{N_M \pm n_r(\infty)} \right)^{1/2}, \end{aligned} \quad (13.32)$$

де

$$C(\infty) = S \sqrt{\frac{q\epsilon\epsilon_0 [N_M \pm n_r(\infty)]}{2(U_K - U)}}, \quad (13.33)$$

а n<sub>r</sub>(∞) – концентрація електронів на глибокому рівні після закінчення релаксації, викликаной імпульсом інжекції. Якщо глибокий рівень захоплює електрони (емітує дірки), то n<sub>r</sub>(t) = N<sub>r</sub> · [1 - exp(-t/τ)], тобто n<sub>r</sub>(∞) = N<sub>r</sub>. Якщо ж, навпаки, відбувається емісія електронів з глибокого рівня, то n<sub>r</sub>(t) = N<sub>r</sub> · exp(-t/τ), а n<sub>r</sub>(∞) = 0. Тоді для обох цих випадків можна записати

$$n_r(t) - n_r(\infty) = \pm N_r \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (13.34)$$

Оскільки концентрація глибоких центрів здебільшого набагато менша концентрації мілкої домішки, тобто N<sub>r</sub> << N<sub>M</sub>, вираз (13.32) набуває вигляду:

$$C(t) = C(\infty) \cdot \left( 1 \pm \frac{N_r}{N_M} e^{-\frac{t}{\tau}} \right)^{1/2} \approx C(\infty) \cdot \left( 1 \pm \frac{N_r}{2N_M} e^{-\frac{t}{\tau}} \right). \quad (13.35)$$

Знайдемо повну величину релаксації ємності ΔC = C(∞) - C(0), де C(0) – ємність переходу в момент часу t = 0. Підставляючи в (13.35) значення t = 0, маємо:

$$C(0) = C(\infty) \cdot \left( 1 \pm \frac{N_r}{2N_M} \right), \quad \Delta C = C(\infty) - C(0) = \mp C(\infty) \frac{N_r}{2N_M}. \quad (13.36)$$

Підставивши (13.36) в (13.32), отримуємо

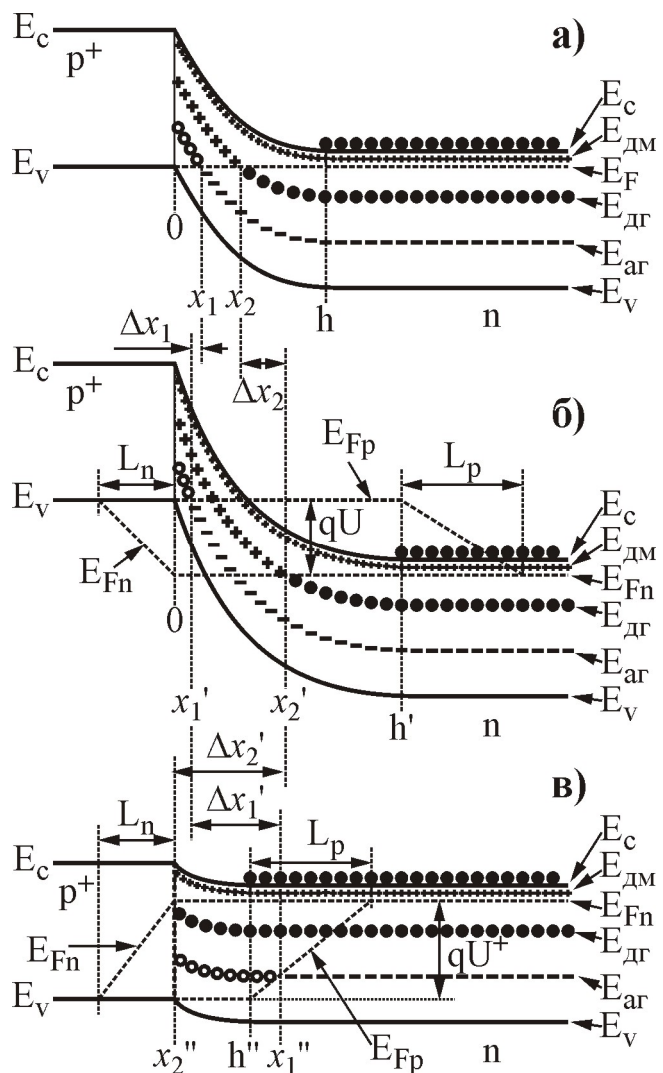
$$C(t) = C(\infty) - [C(\infty) - C(0)] \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} = C(\infty) - \Delta C \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (13.37)$$

Таким чином, вимірявши повну величину релаксації ємності за допомогою (13.36) можемо визначити концентрацію глибоких центрів, якщо відома сумарна величина концентрації компенсованої мілкої домішки. Остання достатньо просто визначається шляхом вимірювання залежності стаціонарної ємності (тобто  $C(\infty)$ ) від величини зворотної напруги, прикладеної до бар'єра Шоттки (несиметричного діода).

### 13.5. Бар'єрна ємність за наявності пасток обох видів

Розглянемо тепер детальніше процеси перезаряджання глибоких центрів в n-області асиметричного  $p^+$ -n-діода. Нехай крім мілких донорів з енергією  $E_{д.м}$  та концентрацією  $N_{д.м}$ , в забороненій зоні n-області є два глибокі рівні: донорний і акцепторний з енергіями  $E_{д.г}$  і  $E_{а.г}$  та концентраціями  $N_{д.г}$  і  $N_{а.г}$  відповідно. Вважатимемо, що мілкі акцептори в n-області відсутні або їх компенсуюча дія вже врахована в концентрації мілких донорів  $N_{д.м}$ . Також вважатимемо, що справджуються нерівності  $N_{д.м} \gg N_{д.г}$  та  $N_{д.м} \gg N_{а.г}$ , тобто акцепторні глибокі рівні компенсують мілку донорну домішку незначним чином. Крім того, донорний глибокий рівень міститься у верхній половині забороненої зони, а акцепторний – у нижній, як показано на рис. 13.2.

За відсутності зовнішньої напруги, прикладеної до  $p^+$ -n-переходу (рис. 13.2, а), ширина шару просторового заряду становить  $h$ , а стаціонарне заповнення електронами глибоких донорів та дірками – глибоких акцепторів повністю визначається рівнем Фермі  $E_F$ . Так, донорні глибокі центри в об'ємі  $x > x_2$  можна вважати повністю заповненими електронами, а в об'ємі  $0 < x < x_2$  – повністю іонізовани-



**Рис. 13.2.** Енергетичні діаграми  $p^+$ -n-діода за відсутності зміщення (а), зі зворотним зміщенням  $U$  (б) та з прямим зміщенням  $U^+$  (в). Іонізовані донори (мілкі та глибокі) позначені символом "+", іонізовані глибокі акцептори – символом "-"

ми. (Фактично тут ми нехтуємо тим, що за умови  $E_F - E_{д.г} \leq 4 \cdot kT$  поблизу перерізу  $x_2$  заповнення рівня змінюється від 0 до 1). Акцепторні глибокі центри будуть заповнені дірками в об'ємі  $0 < x < x_1$  та повністю іонізованими в об'ємі  $x > x_1$ . Мілкі донори, в силу того, що  $E_c - E_{д.м} < 4 \cdot kT$ , повністю іонізовані в усій n-області діода.

Якщо до p<sup>+</sup>-n-переходу прикласти напругу U в зворотному напрямі (імпульс  $0 \rightarrow U$ ), то збіднений шар (шар просторового заряду) зросте до величини h'. Вільні основні носії заряду (електрони) з об'єму  $h < x < h'$  достатньо швидко видаляються електричним полем переходу, внаслідок чого ємність p<sup>+</sup>-n-діода різко зменшується до величини  $C_U(0)$ , що відповідає напрузі U згідно з (13.30). Далі ємність p<sup>+</sup>-n-діода відносно повільно релаксує до значення  $C_U(\infty)$ , а величина та стала такої релаксації визначається зміною ступеня заповнення глибоких рівнів.

Для опису заповнення глибоких рівнів у цьому випадку вже не можна скористатися єдиним рівнем Фермі, оскільки концентрації основних та неосновних носіїв заряду в збідненому шарі відрізняються від рівноважних. Натомість використовують так звані квазірівні Фермі  $E_{Fn}$  та  $E_{Fp}$ , через які нерівноважні концентрації описуються таким чином, як рівноважні через звичайний рівень Фермі. Наприклад, стаціонарні значення концентрацій  $n_{ст}$  та  $p_{ст}$  описуються за допомогою виразів:

$$n_{ст} = N_c \exp\left[-\frac{E_c - E_{Fn}}{kT}\right], \quad (13.38)$$

$$p_{ст} = N_v \exp\left[-\frac{E_{Fp} - E_v}{kT}\right]. \quad (13.39)$$

Квазірівень Фермі для дірок  $E_{Fp}$  збігається з рівнем Фермі в об'ємі p<sup>+</sup>-області, тобто з верхньою межею валентної зони  $E_v$  і практично незмінний у межах збідненого шару (до  $x = h'$ ). Далі в межах об'єму  $L_p$ , який відповідає дифузійній довжині для дірок в n-області, квазірівень Фермі для дірок плавно переходить у квазірівень Фермі для електронів  $E_{Fn}$ . Аналогічно квазірівень Фермі для електронів збігається з рівнем Фермі в об'ємі n-області, залишається практично незмінним у збідненому шарі та плавно переходить (в межах дифузійної довжини для електронів  $L_n$  в p<sup>+</sup>-області) у квазірівень Фермі для дірок. Відстань між квазірівнями визначається величиною прикладеної напруги qU.

Заповнення глибокого донорного рівня електронами описується квазірівнем Фермі для електронів, а глибокого акцепторного рівня дірками – квазірівнем Фермі для дірок. Тому після подання зворотної напруги електрони покидають донорні глибокі центри в об'ємі  $\Delta x_2 = x_2' - x_2$ , що призводить до зростання (див. (13.29)) кількості іонізованих центрів (позначених як "+") у збідненому шарі, і як наслідок – до зростання ємності p<sup>+</sup>-n-переходу. Стала релаксації ємності при цьому визначається швидкістю емісії електронів з глибокого донора  $e_{н.д.г}$  і становить  $\tau_n = (e_{н.д.г})^{-1}$ .

Щодо акцепторного глибокого рівня, то подання зворотної напруги U також призводитиме до деякого зростання кількості іонізованих центрів



(позначених як "-"), оскільки дірки покидатимуть акцепторний глибокий рівень в об'ємі  $\Delta x_1 = x_1 - x_1'$ . Однак глибокі акцептори є пастками неосновних носіїв заряду в n-області  $p^+$ -n-переходу, тому внесок такого процесу в ємність  $p^+$ -n-переходу є негативним (сумарна кількість іонізованої домішки дещо зменшується внаслідок компенсації мілких донорів іонізованими глибокими акцепторами). Стала релаксації цього внеску в сумарну ємність визначається швидкістю емісії дірок з акцепторного глибокого рівня  $e_{p,a.g.}$  і становить  $\tau_p = (e_{p,a.g.})^{-1}$ .

Величина загальної релаксації ємності  $p^+$ -n-переходу визначається сумою описаних вище внесків і може мати різний знак, однак якщо концентрації глибоких донорів та глибоких акцепторів приблизно одного порядку, то очевидно, що внеском глибоких акцепторів можна знехтувати, оскільки  $\Delta x_1 \ll \Delta x_2$ . Якщо ж  $N_{a.g.} \gg N_{d.g.}$ , то в більшості випадків повна взаємна компенсація внесків відбувається тільки у деякому вузькому температурному діапазоні, в той час як за інших температур один з внесків є переважаючим. В цьому разі можна реєструвати обидві пастки за допомогою температурного сканування, описаного в п. 13.6.

Внеском глибоких акцепторів у загальну релаксацію ємності  $p^+$ -n-переходу можна також знехтувати у разі достатньо великих значень прикладеної зворотної напруги. Тоді можна з деяким наближенням вважати, що  $\Delta x_2 \approx h'$ , а  $\Delta x_1 \ll h'$ . Це означає, що електрони покидають практично всі глибокі донори, які містяться в шарі просторового заряду ( $0 < x < h'$ ). При цьому всі глибокі акцептори також повністю іонізовані, однак їхній внесок у загальну релаксацію ємності переходу незначний порівняно з внеском глибоких донорів.

В такому випадку зміну в часі концентрації іонізованої домішки можна описати виразом:

$$N_i(t) = N_{d.m} - N_{a.g} + N_{d.g}[1 - \exp(-t \cdot e_{n,d.g})]. \quad (13.40)$$

Підставивши це значення в (13.30), отримуємо початкове  $C_U(0)$  та стаціонарне  $C_U(\infty)$  значення ємності переходу:

$$C_U^2(0) = S^2 \frac{q\epsilon\epsilon_0(N_{d.m} - N_{a.g})}{2(U_K - U)}, \quad (13.41)$$

$$C_U^2(\infty) = S^2 \frac{q\epsilon\epsilon_0(N_{d.m} - N_{a.g} + N_{d.g})}{2(U_K - U)}. \quad (13.42)$$

З отриманих виразів виходить, що нахил графіків залежностей  $C_U^2(0)$  та  $C_U^2(\infty)$  від зворотної напруги  $U$  дозволяє визначити величини  $N_{d.m} - N_{a.g}$  та  $N_{d.m} - N_{a.g} + N_{d.g}$ . Вважаючи, що  $C_U(\infty) \approx C_U(0)$ , можемо визначити величину:

$$\begin{aligned} \frac{C_U^2(\infty) - C_U^2(0)}{C_U^2(\infty)} &= \frac{[C_U(\infty) - C_U(0)] \cdot [C_U(\infty) + C_U(0)]}{C_U^2(\infty)} \approx \\ &\approx \frac{2\Delta C_U}{C_U(\infty)} \approx \frac{N_{d.g}}{N_{d.m} - N_{a.g} + N_{d.g}}. \end{aligned} \quad (13.43)$$

Це означає, що граничне значення концентрації глибоких донорних

домішок (для  $n^+$ - $p$ -переходу – акцепторних), які можуть бути визначені за допомогою ємнісної нестационарної спектроскопії, визначається величиною  $\Delta C_U / C_U(\infty)$ , тобто чутливістю ємнісного вимірювального моста.

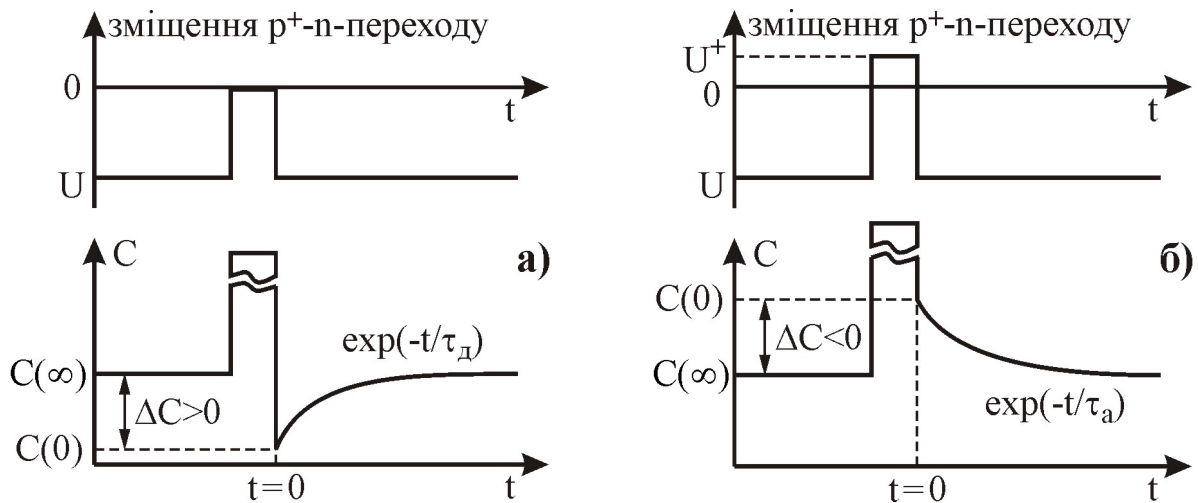
Для того, щоби створити початкове заповнення глибоких рівнів, що відповідає  $U = 0$ , слід миттєво повернути величину напруги  $U$  до нуля (такий імпульс напруги зазвичай позначають  $U \rightarrow 0$ ). Тоді в об'ємі  $h < x < h'$  концентрація вільних носіїв заряду достатньо швидко повернеться до стаціонарного рівноважного значення. При цьому в рівнянні (13.11) вже не можна знехтувати величиною  $n_{ст}$  порівняно з  $n_1$  та  $p_1$ , більше того,  $n_{ст}$  набагато більша вказаних величин в об'ємі  $x > x_2$  (рис. 13.2, а). Аналогічно в об'ємі  $0 < x < x_1$   $p_{ст} \gg p_1$ . Таким чином, заповнення глибоких рівнів визначатиметься їхніми коефіцієнтами захоплення електронів та дірок:

$$n_{г.ст} = N_{г} \cdot \frac{c_{n.ст}}{c_{n.ст} + c_{p.ст}}. \quad (13.44)$$

Для донорних глибоких рівнів (електронних пасток) зазвичай  $c_{n.ст} \gg c_{p.ст}$ , а для акцепторних (діркових пасток) – навпаки,  $c_{p.ст} \gg c_{n.ст}$ . Це означає, що релаксація ємності, зумовлена перезарядженням пасток внаслідок імпульсу  $U \rightarrow 0$ , відбуватиметься зі сталою часу, яка визначається коефіцієнтом захоплення електронів  $c_{n.ст}$  для глибоких донорів та коефіцієнтом захоплення дірок  $c_{p.ст}$  для глибоких акцепторів.

У випадку імпульсу  $U \rightarrow 0$  також можна знехтувати перезарядженням глибоких акцепторів, оскільки такий імпульс фактично вводить тільки електрони (основні носії заряду) і не призводить до інжекції в  $n$ -область  $p^+$ - $n$ -переходу дірок (неосновних носіїв). Крім того, можна показати, що для  $n^+$ - $p$ -переходу аналогічний імпульс також вводитиме тільки основні носії заряду (дірки). Таким чином, імпульс  $U \rightarrow 0$  (з наступним імпульсом  $0 \rightarrow U$ ) можна використовувати для виявлення пасток основних носіїв заряду, однак він мало придатний для реєстрування пасток неосновних носіїв заряду. Послідовність подання імпульсу інжекції основних носіїв заряду та відповідної йому релаксації ємності, зумовленої перезарядженням пасток основних носіїв, демонструє рис. 13.3, а.

Для виявлення пасток неосновних носіїв заряду (глибоких акцепторів у розглядуваному прикладі) слід подати такий імпульс, який інжектує неосновні носії (дірки) в збіднений шар  $p^+$ - $n$ -переходу. Нехай до  $p^+$ - $n$ -діода прикладена напруга прямого зміщення  $U^+$ , як показано на рис. 13.2, в. Оскільки величина  $U^+$  не перевищує контактної різниці потенціалів  $U_{к}$ , то збіднений шар  $p^+$ - $n$ -переходу все ж залишається (прямий струм відсутній), хоч і зменшується до величини  $h''$ . Також залишається незначний вигин зон в цьому шарі. Квазірівні Фермі взаємно зміщуються на величину  $U^+$ , однак тепер квазірівень Фермі для електронів  $E_{Fn}$  в об'ємі  $n$ -області вищий, ніж квазірівень Фермі для дірок  $E_{Fp}$  в об'ємі  $p^+$ -області. При цьому квазірівень Фермі для дірок в об'ємі  $0 > x > x_1''$  буде розташовуватись енергетично нижче акцепторного глибокого рівня, тобто у вказаному об'ємі за умов рівноваги цей рівень буде заповнений дірками. Це означає, що імпульс  $0 \rightarrow U^+$  інжектує



**Рис. 13.3.** Послідовність подання імпульсів інжекції основних (а) та неосновних (б) носіїв заряду, а також відповідні внески в релаксацію ємності, зумовлені перезарядженням пасток основних (а) та неосновних (б) носіїв заряду (для  $p^+$ - $n$ -переходу – електронних та діркових пасток відповідно)

в збіднений шар  $p^+$ - $n$ -переходу неосновні носії заряду (дірки), які заповнюють акцепторний глибокий рівень.

Одночасно також інjektуються й основні носії заряду, що призводить до заповнення електронами донорного глибокого рівня практично у всьому об'ємі  $n$ -області ( $x > x_2''$ ). Внаслідок переходів електронів із зони провідності та донорного глибокого рівня на глибокий акцепторний в об'ємі  $h'' > x > h'$  встановлюються стаціонарні заповнення вказаних рівнів, які визначаються формулами:

$$f_{a.pr} = \frac{c_{n.a.ct} + e_{p.a}}{c_{n.a.ct} + c_{p.a.ct}} = \frac{\gamma_{n.a} n_{ct} + \gamma_{p.a} p_{1a}}{\gamma_{n.a} n_{ct} + \gamma_{p.a} p_{ct}}, \quad (13.45, a)$$

$$f_{d.pr} = \frac{c_{n.d.ct} + e_{p.d}}{c_{n.d.ct} + c_{p.d.ct}} = \frac{\gamma_{n.d} n_{ct} + \gamma_{p.d} p_{1d}}{\gamma_{n.d} n_{ct} + \gamma_{p.d} p_{ct}} \quad (13.45, б)$$

і залежать від рівня інжекції та співвідношення між коефіцієнтами захоплення електронів  $\gamma_n$  і дірок  $\gamma_p$  для окремого глибокого рівня. За умов низького рівня інжекції (пряма напруга  $U^+$  не перевищує контактну різницю потенціалів  $U_k$ , прямий струм відсутній) маємо  $p_{ct} \ll n_{ct}$ . Якщо при цьому  $\gamma_{p.a} p_{ct} \ll \gamma_{n.a} n_{ct}$ , то  $f_{a.pr} \approx 1$ , якщо ж  $\gamma_{p.a} p_{ct} \gg \gamma_{n.a} n_{ct}$ , то  $f_{a.pr} \approx 0$ . Аналогічні міркування можна застосовувати і до донорного рівня.

За умов високого рівня інжекції неосновних носіїв заряду ( $U^+ > U_k$ , через перехід проходить деякий прямий струм) концентрація дірок у валентній зоні  $n$ -області  $p^+$ - $n$ -переходу зростає:  $p_{ct} \approx n_{ct}$ . При цьому заповнення глибоких рівнів визначається головним чином їхніми коефіцієнтами захоплення електронів та дірок:  $f_{a.pr} \approx \gamma_{n.a} / (\gamma_{n.a} + \gamma_{p.a})$  та  $f_{d.pr} \approx \gamma_{n.d} / (\gamma_{n.d} + \gamma_{p.d})$ .

Якщо тепер на  $p^+$ - $n$ -перехід знову подати зворотну напругу  $U$  (імпульс  $U^+ \rightarrow U$ ), то імовірність заповнення електронами глибоких рівнів у межах

практично всього переходу (фактично в об'ємі  $h'' > x > h'$ ) зміниться:  $f_{a.пр} \rightarrow f_a = 1$ ,  $f_{д.пр} \rightarrow f_d = 0$ , що призведе до зміни в часі (релаксації) концентрації іонізованої домішки:

$$N_i(t) = N_{д.м} + N_{д.г}(1 - f_{д.пр}) - N_{a.г} \cdot f_{a.пр} + N_{д.г} \cdot f_{д.пр}[1 - \exp(-t \cdot e_{п.д.г})] - N_{a.г} \cdot (1 - f_{a.пр}) \cdot [1 - \exp(-t \cdot e_{р.а.г})] = N_{д.м} + N_{д.г}[1 - f_{д.пр} \cdot \exp(-t \cdot e_{п.д.г})] - N_{a.г}[1 - (1 - f_{a.пр}) \cdot \exp(-t \cdot e_{р.а.г})]. \quad (13.46)$$

Підставимо (13.46) в (13.30) та отримаємо початкове  $C_U(0)$  і стаціонарне  $C_U(\infty)$  значення ємності переходу:

$$C_U^2(0) = S^2 \frac{q\epsilon\epsilon_0}{2(U_K - U)} [N_{д.м} + N_{д.г}(1 - f_{д.пр}) - N_{a.г} \cdot f_{a.пр}], \quad (13.47)$$

$$C_U^2(\infty) = S^2 \frac{q\epsilon\epsilon_0}{2(U_K - U)} [N_{д.м} + N_{д.г} - N_{a.г}]. \quad (13.48)$$

Визначимо величину:

$$\frac{C_U^2(\infty) - C_U^2(0)}{C_U^2(\infty)} = \frac{N_{д.г} \cdot f_{д.пр} - N_{a.г}(1 - f_{a.пр})}{N_{д.м} + N_{д.г} - N_{a.г}}. \quad (13.49)$$

За умови низьких концентрацій глибоких донорів та акцепторів (порівняно з концентрацією мілких донорів) ліву частину рівняння можна записати аналогічно рівнянню (13.43), тобто

$$\frac{C_U^2(\infty) - C_U^2(0)}{C_U^2(\infty)} \approx \frac{2\Delta C_U}{C_U(\infty)} \approx \frac{N_{д.г} \cdot f_{д.пр} - N_{a.г}(1 - f_{a.пр})}{N_{д.м} + N_{д.г} - N_{a.г}}. \quad (13.50)$$

В аналогічний спосіб можна отримати і таке співвідношення:

$$\frac{C_U(t) - C_U(0)}{C_U(\infty)} \approx \frac{N_{д.г} \cdot f_{д.пр} \cdot [1 - \exp(-t \cdot e_{п.д.г})]}{2 \cdot (N_{д.м} + N_{д.г} - N_{a.г})} - \frac{N_{a.г}(1 - f_{a.пр}) \cdot [1 - \exp(-t \cdot e_{р.а.г})]}{2 \cdot (N_{д.м} + N_{д.г} - N_{a.г})}. \quad (13.51)$$

Оскільки стала релаксації визначається перерізом захоплення відповідних носіїв заряду, енергетичним положенням глибокого рівня в забороненій зоні та сильно ( $\sim T^{-2}$ ) залежить від температури (див. формули (13.21) та (13.22)), то в більшій частині експериментально доступного температурного діапазону величини  $\tau_d$  і  $\tau_a$  відрізняються між собою більш ніж на порядок. Це означає, що перезаряджання кожного з глибоких рівнів можна розглядати незалежно від інших глибоких рівнів.

З (13.51) також виходить, що внесок у зміну ємності  $p^+$ -переходу, зумовлений перезаряджанням донорного рівня внаслідок імпульсу інжекції неосновних носіїв заряду ( $U^+ \rightarrow U$ ), має такий же знак і сталу релаксації, як і аналогічний внесок після імпульсу інжекції основних носіїв заряду ( $0 \rightarrow U$ ). Амплітуди цих внесків відрізняються між собою тільки величинами імовірності заповнення глибоких рівнів електронами  $f_{д.пр}(U^+)$  та  $f_d \approx 1$  ( $U = 0$ ).

Для пастки неосновних носіїв заряду (акцепторний глибокий рівень) внесок у релаксацію ємності має протилежний знак (див. рис. 13.3, б). За

певних температур обидва внески можуть у більшій чи меншій мірі компенсувати один одного, однак практично в усьому температурному діапазоні один з внесків є переважаючим. Більше того, кожен з внесків є переважаючим у відповідному йому діапазоні температур, що дозволяє виявити такий глибокий рівень та визначити його параметри.

Крім розглянутих вище імпульсів інжекції основних та неосновних носіїв заряду, існує ряд інших способів заповнення пасток. Деякі з них є достатньо простими в застосуванні, як, наприклад, заміна імпульсів напруги імпульсами світла, енергія квантів якого відповідає краю фундаментального (власного) поглинання. Інші способи передбачають створення додаткових напівпровідникових структур, що не завжди може бути застосоване на практиці. Опис релаксації ємності в таких випадках має свої особливості, однак здебільшого мало відрізняється від розглянутих вище прикладів.

Серед усіх цих способів особливе значення мають такі, які інжектують у досліджуваній об'єм  $p^+$ - $n$ -переходу (бар'єра Шотткі) лише неосновні носії заряду, оскільки інжекція тільки основних носіїв заряду достатньо просто реалізується за допомогою імпульсів напруги  $U \rightarrow 0$ . Одним з таких способів є створення транзисторної структури, яка у розглянутому вище випадку має вигляд  $p^+$ - $n$ - $p$ , тобто формування додаткової  $p$ -області справа від  $n$ -області на рис. 13.2. Якщо тепер змістити додатковий  $p$ - $n$ -перехід у прямому напрямі, то дірки з  $p$ -області будуть інжектвані в  $n$ -область, а електрони з  $n$ -області, навпаки, будуть видалені в  $p$ -область. Необхідно тільки забезпечити, щоби товщина  $n$ -області такої транзисторної структури не перевищувала дифузійної довжини для дірок  $L_p$  в  $n$ -області.

Другим способом є використання домішкового поглинання, тобто імпульсів світла, енергія квантів якого відповідає енергії акцепторної пастки, відрахованої від нижнього краю зони провідності. Таке світло ефективно поглинається напівпровідником і призводить до переходу електронів з акцепторного рівня в зону провідності. При цьому вказаний рівень фактично заповнюється дірками. Після закінчення дії імпульсу світла внесок у релаксацію ємності  $p^+$ - $n$ -переходу буде давати тільки вибраний акцепторний рівень. Заповнення донорних пасток у  $n^+$ - $p$ -переході здійснюється в аналогічний спосіб, однак енергія донорної пастки, що відповідає необхідній енергії квантів світла, відраховується від верхнього краю валентної зони. Знову ж таки товщина досліджуваного об'єму повинна не перевищувати дифузійної довжини для неосновних зарядів у ньому.

### **13.6. Визначення швидкості емісії носіїв заряду за допомогою "вікна швидкості"**

Якщо після відповідного імпульсу інжекції основних чи неосновних носіїв заряду реєструється релаксація бар'єрної ємності, то постає питання: в який спосіб з цього сигналу можна отримати сталу релаксації, тобто фактично визначити швидкість емісії носіїв заряду з глибокого рівня?

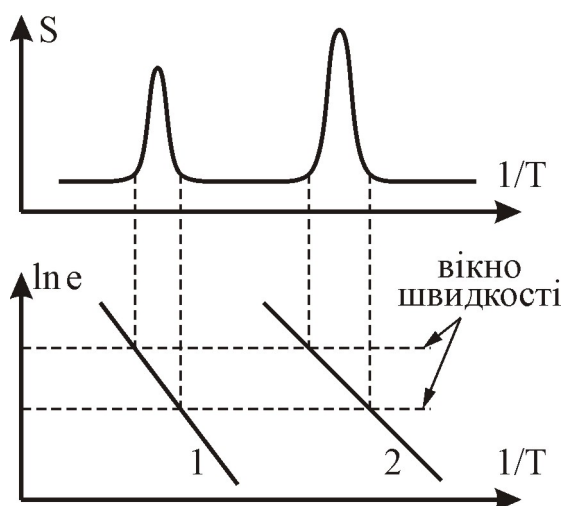
Звісно, можливості сучасної обчислювальної техніки дозволяють зафіксувати (запам'ятати) сигнал релаксації та опрацювати його за допомогою

одного з наближених методів апроксимації, наприклад, методом найменших квадратів. Однак такий спосіб виявляється надто складним та малопродатним, оскільки в більшості випадків невідомо, скільки та які глибокі рівні є в досліджуваному об'ємі напівпровідника, а також які величини внесків кожного з них у сумарну релаксацію ємності. Крім того, концентрація таких рівнів зазвичай на декілька порядків нижча від концентрації мілкої домішки, тобто згідно з (13.43), (13.50) та (13.51) повна величина релаксації ємності  $\Delta C$  на стільки ж порядків менша стаціонарної бар'єрної ємності  $C(\infty)$ . Це означає, що сигнал  $\Delta C(t)$  часто мало відрізняється від шумів вимірювального устаткування, через що важко отримати точну апроксимацію сигналу релаксації. Для підвищення відношення сигнал/шум можна застосувати накопичення сигналу, однак при цьому необхідно забезпечити незмінну температуру взірця упродовж тривалого часу, що суттєво зменшує експресність методу.

Набагато точнішим і водночас простішим є метод, який базується на концепції так званого "вікна швидкості" (rate windows). Згідно з нею, вікно швидкості встановлює повний період інтегрування  $t_m = t_1 - t_2$  для визначення взаємної кореляції між ємнісним сигналом  $C(t)$  та деякою ваговою функцією  $W(t)$ . При цьому кореляційну процедуру можна розглядати як операцію фільтрування ємнісного сигналу, що дає вихідний сигнал

$$S(t_m) = \int_{t_1}^{t_2} C(t) \cdot W(t) dt. \quad (13.52)$$

Належним вибором вагової функції можна виділити тільки таку складову загального ємнісного сигналу, стала релаксації якої збігається з  $t_m$ . Власне концепція вікна швидкості покладена в основу всіх методів нестационарної спектроскопії, в тому числі C-DLTS та Q-DLTS.



**Рис. 13.4.** Схематична ілюстрація концепції вікна швидкості емісії, яка покладена в основу всіх методів DLTS. 1, 2 – активаційні залежності пасток

Рис. 13.4 демонструє, в який спосіб здійснюється роздільне реєстрування сигналу від різних пасток за допомогою вікна швидкості. Нижня частина рисунка являє собою типовий графік активаційної залежності для випадку двох пасток. Згідно з (13.21) чи (13.22) залежність логарифму швидкості емісії  $\ln(e)$  від  $1/T$  є пряма лінія з точністю до доданка  $2\ln(T)$ , який в діапазоні середніх та високих температур слабо залежить від  $T$ . Вимірювальне обладнання реєструє відгук  $S$  (верхня частина рисунку) тільки тоді, коли швидкість емісії не виходить за межі заданого вікна. Таким чином, за допомогою температурного сканування (нагріванням або охолодженням взірця) та заданням деякого вікна швидкості можна розділити сигнали від двох чи

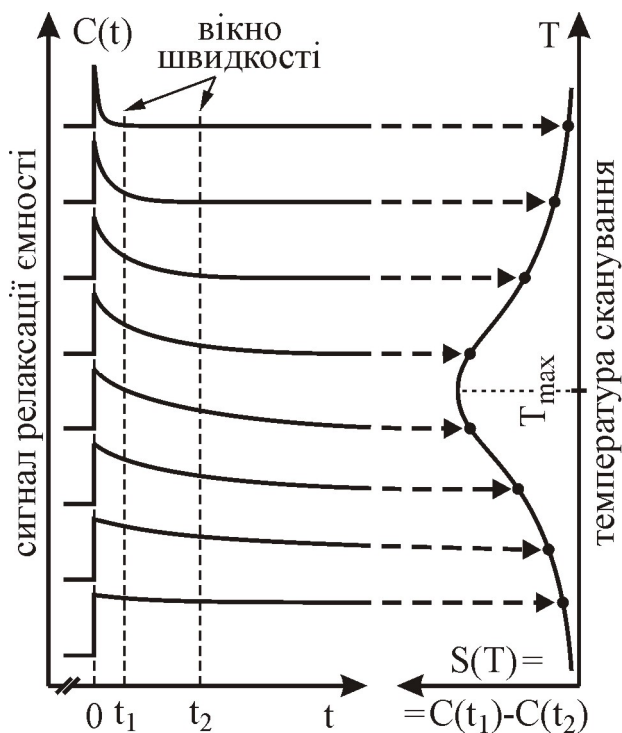
більше пасток, що дають внесок у загальну релаксацію ємності.

Концепцію вікна швидкості можна реалізувати різними способами. Зазвичай застосовують спеціальний пристрій (електронну схему), так званий подвійний стробуючий інтегратор (double boxcar integrator), який запам'ятовує (стробує) миттєві значення сигналу релаксації ємності  $C(t)$  в два різні моменти часу  $t_1$  і  $t_2$  та формує вихідний сигнал  $S$ , пропорційний різниці  $C(t_1) - C(t_2)$ . За допомогою стробів  $t_1$  і  $t_2$  задають вікно реєстрованої швидкості емісії, а інтегрування (накопичення) сигналу  $S$  дозволяє підвищити відношення сигнал-шум шляхом усереднення, що є важливим для виявлення пасток з низькою концентрацією. Власне цей оригінальний та досить простий метод визначення швидкості емісії, запропонований 1974 року Ленгом (D.V. Lang), називається методом C-DLTS.

На рис. 13.5 показано принцип реєстрування спектра C-DLTS за допомогою подвійного бокскара із заданим вікном швидкості емісії. Згідно з (13.21) та (13.22), швидкість емісії носіїв з глибокого рівня надзвичайно мала за низьких температур, внаслідок чого ємнісний сигнал  $C(t)$  практично не змінюється упродовж тривалого часу (велика стала релаксації). При цьому диференційний сигнал бокскара  $S = C(t_1) - C(t_2)$  рівний нулю. З підвищенням температури швидкість емісії зростає (стала релаксації зменшується), внаслідок чого диференційний сигнал  $S$  також зростає і сягає максимуму за температури  $T_{\max}$ . З подальшим підвищенням температури стала релаксації настільки зменшується, що ємнісний сигнал  $C(t)$  набуває свого стаціонарного значення  $C(\infty)$  ще до моменту  $t_1$ , тобто різниця  $C(t_1) - C(t_2)$  знову рівна нулю.

Якщо на взірець періодично подавати імпульси інжекції (основних чи неосновних носіїв заряду) та поступово сканувати (змінювати) температуру взірця, то на виході бокскара отримаємо різницевий сигнал  $S(T)$ , який називається спектром C-DLTS.

Визначимо співвідношення між сталою релаксації ємності  $\tau_{\max}$  за температури  $T_{\max}$ , тобто фактично між швидкістю емісії  $e_{\max} = 1/\tau_{\max}$  та значеннями стробів  $t_1$  і  $t_2$ , що задають вікно швидкості бокскар-інтегратора. Оскільки в точці  $T_{\max}$  диференційний сигнал бокскар-інтегратора  $S(T)$  сягає максимуму (екстремуму), то його похідна за температурою повинна бути рівна нулю:



**Рис.13.5.** Принцип реєстрування спектра C-DLTS за допомогою подвійного бокскар-інтегратора із заданим вікном швидкості емісії

$$\frac{dS(T)}{dT} = \frac{dS(T)}{d\tau} \frac{d\tau}{dT} = 0. \quad (13.53)$$

Відповідно до (13.21-22) стала релаксації монотонно залежить від  $T$ , тому  $d\tau/dT \neq 0$ . Тоді необхідно, щоби  $dS(T)/d\tau = 0$ . Для розв'язання цього рівняння будемо вважати, що бар'єрна ємність взірця описується рівнянням (13.35), хоча аналогічний результат можна отримати з рівнянь (13.43) чи (13.51). Розглянемо нормований сигнал  $S(T)$ , який має вигляд:

$$S(T) = \frac{C(t_1) - C(t_2)}{\Delta C} = \exp\left(-\frac{t_1}{\tau}\right) - \exp\left(-\frac{t_2}{\tau}\right), \quad (13.54)$$

де  $\Delta C = C(\infty) - C(0)$  – повна величина релаксації ємності, яка, згідно з (13.36), є величина стала (для заданої напруги зміщення  $U$ ). Диференціюючи цей вираз по  $\tau$  та прирівнюючи похідну до нуля, отримуємо:

$$\tau_{\max} = \frac{t_2 - t_1}{\ln(t_2/t_1)}. \quad (13.55)$$

Таким чином, стала релаксації ємності  $\tau_{\max}$ , а отже і швидкість емісії  $e_{\max}$ , що відповідає максимуму DLTS-піку пастки, є фіксована величина, яку разом зі значенням температури піка  $T_{\max}$  можна використати для побудови активаційної залежності в координатах  $\ln(\tau \cdot T^2)$  від  $1/T$ , як описано вище в п. 13.3. Кожне температурне сканування з фіксованим набором стробів  $t_1$  і  $t_2$  дає тільки одну точку активаційної залежності, тому для її побудови слід провести щонайменше два таких сканування з різними наборами стробів, а, враховуючи неминучі похибки вимірювань та обчислень, – ряд таких сканувань з метою опрацювання отриманих результатів за допомогою методу найменших квадратів.

Використовуючи швидкодіючий вимірювач релаксації ємності можна забезпечити максимальну реєстровану швидкість емісії на рівні  $10^5 \text{ c}^{-1}$ . Нижня межа принципово відсутня, однак недоцільно реєструвати величини швидкості емісії менші  $1 \text{ c}^{-1}$ , оскільки тоді значно зростає тривалість температурного сканування або ж зменшується відношення сигнал-шум. Таким чином, можна охопити інтервал у п'ять порядків величин швидкості емісії, що визначає високу роздільну здатність методу.

В методі C-DLTS важливо вибрати такий режим проведення експерименту, який забезпечує визначення параметрів пасток у широкому діапазоні енергій та з достатньою точністю за допомогою мінімальної кількості температурних сканувань. З цією метою слід задати строби  $t_2$  і  $t_1$  в такий спосіб, щоб отримати різні вікна швидкості для кожного зі сканувань. Існують три схеми задання стробів  $t_2$  і  $t_1$ :

- 1)  $t_1$  – фіксований (const),  $t_2$  – змінний (var);
- 2)  $t_1$  – змінний (var),  $t_2$  – фіксований (const);
- 3) відношення  $t_2/t_1 = \beta$  – фіксоване (const), а змінюються як  $t_1$ , так і  $t_2$ .

У першому випадку зі зменшенням  $\beta$  покращується відношення сигнал / шум, а в другому випадку зі збільшенням  $\beta$  розширюється діапазон сталих часу, які можна реєструвати за максимального значення  $t_2$ . Третій варіант має переваги перед двома іншими з огляду на зручність практичного



отримання спектрів, оскільки у разі фіксованої величини  $\beta$  форма спектра C-DLTS не залежить від значень  $t_1$  і  $t_2$ . Дійсно, підставивши (13.55) в (13.54) для максимуму сигналу  $S(T)$  отримуємо:

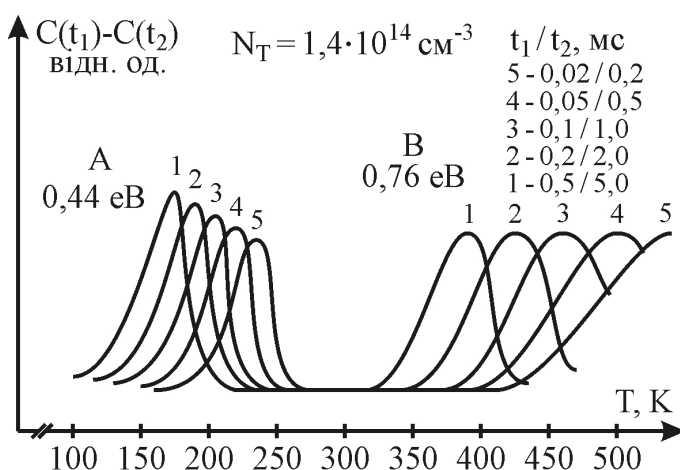
$$S(T_{\max}) = \exp\left[-\frac{t_1}{t_2 - t_1} \ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)\right] - \exp\left[-\frac{t_2}{t_2 - t_1} \ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)\right] =$$

$$= \beta^{\left(\frac{1}{1-\beta}\right)} - \beta^{\left(\frac{\beta}{1-\beta}\right)} = \frac{\beta - 1}{\beta} \cdot \beta^{\left(\frac{1}{1-\beta}\right)}, \quad (13.56)$$

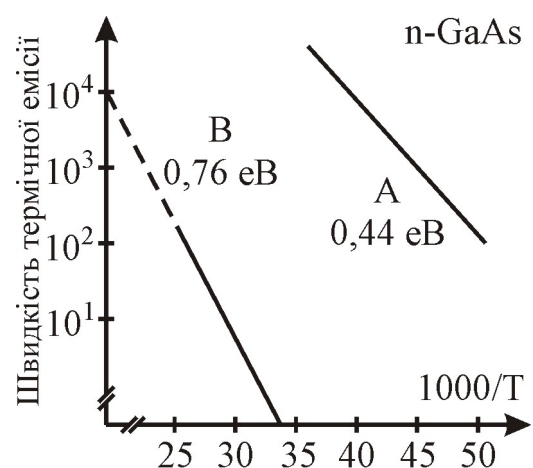
тобто пікове значення сигналу C-DLTS не залежить від вибору стробів і визначається лише їхнім відношенням  $\beta$ . При цьому для різних значень  $t_1$  і  $t_2$  відбувається тільки зсув спектра вздовж осі температур.

Очевидно, що швидкість зміни температури не відіграє суттєвої ролі для визначення форми та положення піків C-DLTS. Однак це справджується лише за певних умов, наприклад, якщо температурний сенсор розташований поблизу взірця, а швидкість зміни температури системи не призводить до відхилення показів сенсора від істинної температури діода або ж за умови, що стала інтегрування боксера достатньо мала та не спотворює вхідний сигнал. Якщо такі умови виконано, то швидкість і напрям термічного сканування не впливатимуть на сигнал. Це означає, що можна спостерігати спектр під час охолодження з одним вікном швидкості та під час нагрівання з іншим вікном швидкості, що дозволяє наближено оцінити параметри пасток упродовж одного температурного циклу.

На рис. 13.6 показано серію спектрів C-DLTS взірця n-GaAs, вирощеного методом рідиннофазної епітаксії з концентрацією основних носіїв  $n = 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Дослідженнями виявлено дві пастки неосновних носіїв, позначених А і В, з концентрацією  $1,4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  та енергією активації відносно



**Рис. 13.6.** Серія типових спектрів C-DLTS n-GaAs з різними значеннями  $t_1$  і  $t_2$ . Енергії активації діркових пасток А та В відраховуються від верхнього краю валентної зони



**Рис. 13.7.** Залежності швидкості термічної емісії діркових пасток А та В, отримані зі спектрів C-DLTS, показаних на рис. 13.6

валентної зони 0,44 і 0,76 eV відповідно. Для отримання спектрів використана схема 3 задання параметрів  $t_1$  і  $t_2$ , тобто  $t_2/t_1 = 10$ , а також п'ять різних значень вікон швидкості. Як можна побачити з рис. 13.6, зі зміною вікна швидкості піки зміщуються вздовж осі температур практично без зміни форми. У разі використання схеми 1 буде суттєво змінюватись як величина, так і форма піків, крім того, низькотемпературна сторона спектра зміщується зі зміною  $t_2$ , тоді як високотемпературна – практично не зміщується. Для схеми 2 маємо протилежний результат – тут зміщується високотемпературна сторона, а практично нерухомою є низькотемпературна.

Звісно, рівняння (13.55) можна застосовувати у разі використання будь-якої з 3-х схем, і результати, отримані такими способами, дуже добре узгоджуються між собою. Однак визначати положення піку набагато зручніше та простіше з використанням схеми 3, оскільки тоді  $\ln(t_2/t_1) = \text{const}$ , а згідно з (13.55) величина  $\tau_{\text{max}}$  пропорційна тільки  $(t_2 - t_1)$ .

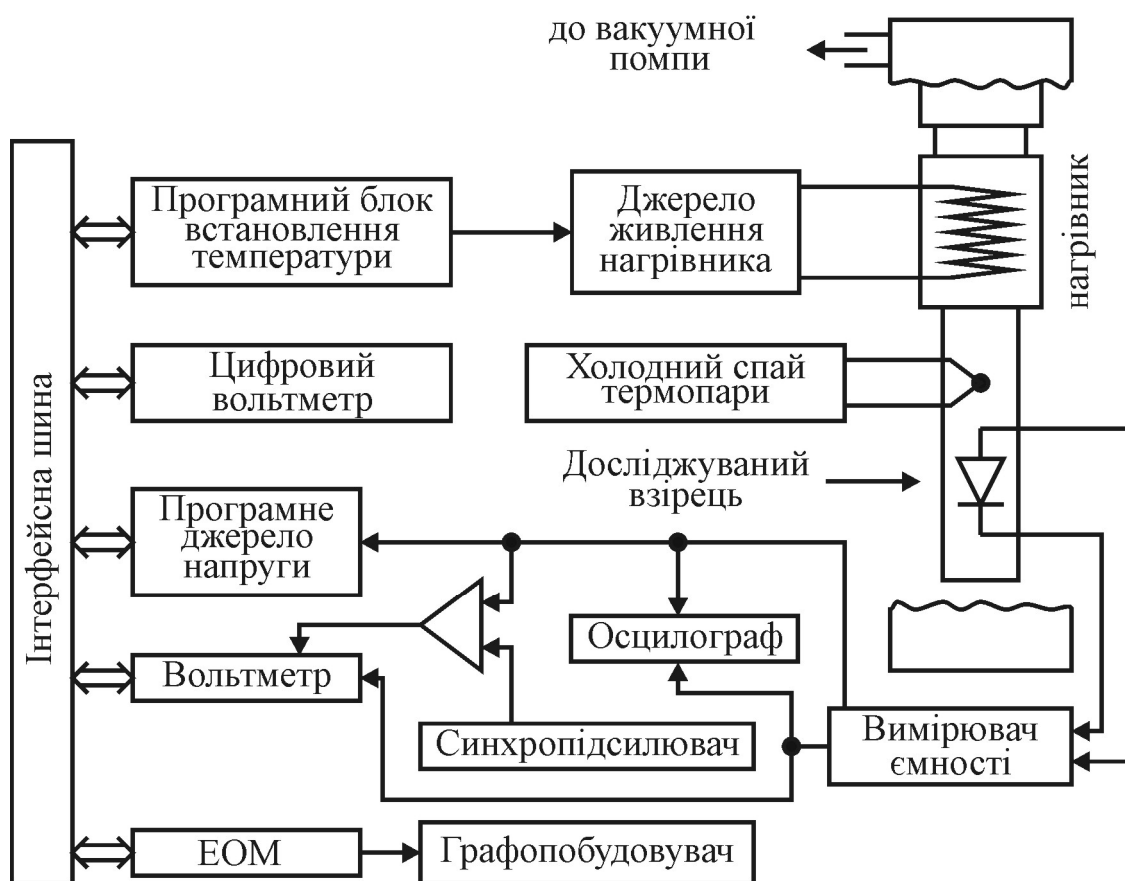
Концентрацію пасток також можна отримати з результатів температурного DLTS-сканування. Для цього слід підставити значення (13.55) в (13.54) та визначити величину  $\Delta C$ . Якщо імпульс основних носіїв достатньої величини та тривалості для того, щоби повністю заповнити пастки, то згідно з (13.35) можна визначити  $N_T$ . Остання умова легко виконується шляхом декількох сканувань з імпульсами зростаючої величини та тривалості, допоки величина піку пастки не перестане зростати.

Точність визначення концентрації пасток визначається відношенням  $\Delta C/C$ . Зазвичай, метод C-DLTS має чутливість від  $10^{-4} N_M$  до  $2 \cdot 10^{-7} N_M$ . Крім того, чутливість методу також сильно залежить від характерного часу діелектричної релаксації та струмів втрат, оскільки вони є причиною шумів, які модулюють ємність бар'єрної структури.

Отримані вище теоретичні викладки застосовні не тільки для структур з бар'єром Шоттки чи для асиметричних  $p^+n$ - та  $n^+p$ -переходів, які було розглянуто у пп. 13.4-5. Однак для звичайних  $p$ - $n$ -переходів інтерпретація результатів вимірювань C-DLTS, зазвичай, набагато складніша. Незважаючи на це, в більшій чи меншій мірі ці викладки також застосовні і для звичайних діодів, а результати, отримані за допомогою аналізу їхніх C-DLTS-спектрів, можна розглядати як попередні наближені результати.

У разі дослідження МОН-структур метод C-DLTS є важкозастосовним. Тут уже необхідно враховувати ємності оксидного шару, наявність великого числа поверхневих станів і можливість формування на поверхні напівпровідника інверсного шару. Формуванню інверсного шару можна запобігти тільки у тому випадку, якщо під час дослідження таких структур задавати умови сильного збіднення поблизу межі оксид-напівпровідник. Час формування інверсного шару для типових значень часу життя неосновних носіїв заряду та концентрації легуючої домішки на рівні  $10^{15} \text{ см}^{-3}$  становить приблизно 0,2 с, що набагато більше тривалості імпульсу насичення. Власне тому генеровані неосновні носії не накопичуються під час температурного сканування, оскільки вони достатньо швидко рекомбінують упродовж насичуючого імпульсу напруги.

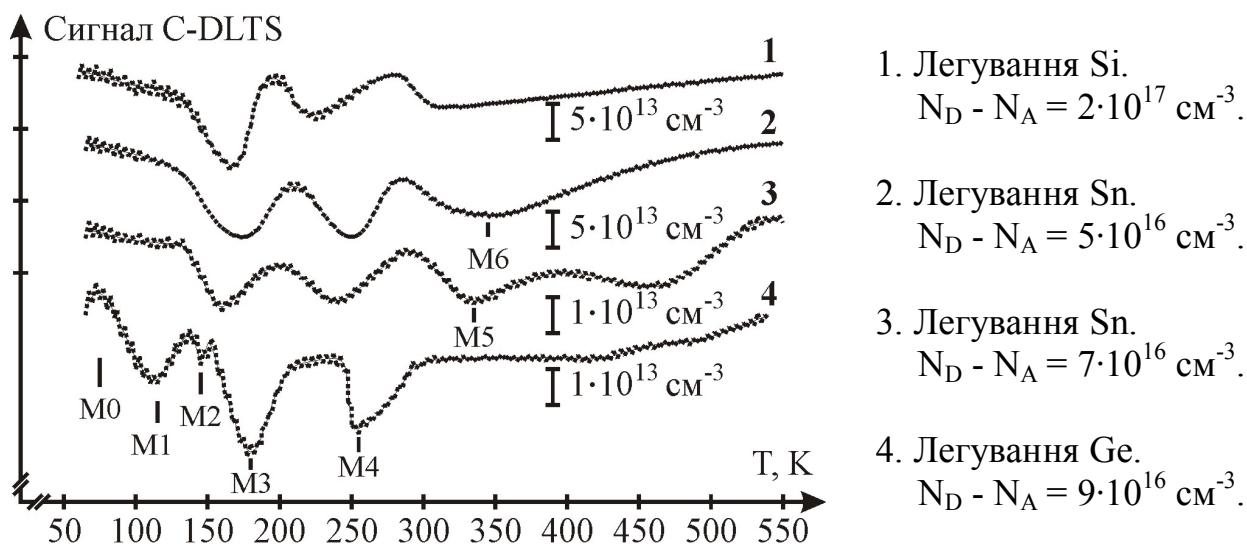
Реєстрування спектрів C-DLTS, зазвичай, здійснюється в автоматичному режимі за допомогою комп'ютеризованого устаткування. До його складу входить ряд окремих приладів: чутливий та швидкодіючий вимірювач ємності для формування сигналу релаксації, імпульсний генератор для швидкої зміни зміщення на взірці, двохстробовий бокскар-інтегратор, кріостат для контрольованої зміни температури в широкому діапазоні, а також комп'ютер (контролер) для контролю приладів, збору й аналізу результатів вимірювання. Один з варіантів такого устаткування показаний на рис. 13.8.



**Рис. 13.8.** Цифрова система реєстрування спектрів C-DLTS

Взорець розміщують у кріостаті, який охолоджується рідким азотом. Температура взірця вимірюється термопарою, сигнал якої перетворюється у цифровий код за допомогою цифрового вольтметра. Швидкість нагрівання контролюється величиною струму, що визначається підігрівною системою. Всі вимірювання контролюються ЕОМ Pentium IV. Прилади взаємодіють через інтерфейсну шину GPIB (IEEE-488). ЕОМ задає вольтметру певну часову сталу та частоту зчитування. Програмоване імпульсне джерело генерує імпульси напруги необхідної тривалості. За спадом імпульсу вольтметр вимірює сигнал на виході вимірювача ємності та передає ці дані на інтерфейсну шину. Ця процедура повторюється декілька разів і для кожної з температур проводиться усереднення. Отримані в такий спосіб результати накопичуються в файл.

Для запобігання температурної похибки швидкість нагрівання підтримують на рівні 2 К/хв. При цьому для заданого температурного діапазону від 80 до 500 К повний час вимірювань не перевищує 3 год. На рис. 13.9 показано спектри C-DLTS взірця n-GaAs, епітаксійно вирощеного з використанням 4-х різних джерел МПЕ та трьох різних легуючих домішок: Si, Sn, Ge.



**Рис. 13.9.** C-DLTS-спектри електронних пасток у тестових структурах Шотткі на n-GaAs, вирощеному з використанням різних систем молекулярно-променевої епітаксії

### 13.7. Спектри Q-DLTS шаруватих гетероструктур на основі GaAs та $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Сучасні методи релаксаційної спектроскопії широко використовують для дослідження не тільки p-n-переходів чи бар'єрів Шотткі, але й шаруватих гетероструктур (надграток). У попередніх підрозділах описано один із таких методів – емнісну РС (C-DLTS) та її застосування для дослідження тестових структур (ТС) на основі p<sup>+</sup>-n-переходу чи бар'єра Шотткі. Тепер розглянемо іншу модифікацію РС – зарядову РС (Q-DLTS), яка багато в чому подібна до C-DLTS, однак може застосовуватися для дослідження високоомних або широкозонних напівпровідників, а також структур, ВЧ-ємність яких не залежить від зарядового стану об'ємних пасток і поверхневих станів (ПС)  $Q_{ss}$ . Така ситуація характерна власне для шаруватих гетероструктур, товщина шарів яких менша від ширини збідненого шару, або для вироджених напівпровідників у випадку пінінгу (фіксації) рівня Фермі на межі розділу діелектрик-напівпровідник.

Метод Q-DLTS базується на записі та аналізі змін у часі зарядового стану структури після дії імпульсів напруги певної полярності. З його допомогою можна визначити енергію активації, переріз захоплення, спектральну густину та просторове розміщення центрів перезаряджання, величини вигину енергетичних зон на гетеромежі та пінінгу рівня Фермі,

глибину квантових потенціальних ям тощо.

Розглянемо результати дослідження зарядових релаксаційних спектрів Q-DLTS модульовано легованих гетероструктур на основі сполук GaAs і  $Al_xGa_{1-x}As$ , а також з  $\delta$ -легованим об'ємом у шарі  $Al_xGa_{1-x}As$ , які важливі для розуміння квантових резонансно-тунельних ефектів у гетероструктурах.

Для дослідження спектрів Q-DLTS використовувався автоматизований вимірювальний комплекс "Цукат-5", який пройшов досліду експлуатацію в Київському науково-дослідному інституті мікроприладів. Цей комплекс може працювати в двох режимах вимірювання: релаксації ємності (C-DLTS) та релаксації струму чи заряду (струмова або зарядова Q-DLTS). Для C-DLTS максимальна величина вимірюваної ємності TC становить 300 пф, а мінімальна величина вимірюваної релаксації ємності  $\Delta C = 10^{-4}$  пф, що відповідає максимальній чутливості  $\Delta C/C = 3 \cdot 10^{-7}$ . Така чутливість дозволяє визначати мінімальну концентрацію глибоких центрів на рівні  $10^8 \text{ см}^{-3}$  на тлі концентрації мілких центрів у межах  $10^{13} \div 10^{14} \text{ см}^{-3}$ , тобто забезпечує вимірювання зі співвідношенням концентрацій глибоких і мілких центрів не менше  $10^{-6}$ .

У випадку Q-DLTS мінімальна величина вимірюваної релаксації струму становить  $10^{-10}$  А, а максимальна –  $10^{-6}$  А. Зазвичай, такий режим доцільно використовувати для короткотривалих (до 1 год.) процесів. Цей тестовий комплекс дозволяє отримувати спектри Q-DLTS шляхом стандартного температурного сканування  $\Delta Q(T)_{\Delta t = \text{const}}$  або сканування за часовим вікном  $\Delta Q(\Delta t)_{T = \text{const}}$ , де  $\Delta Q = Q(t_2) - Q(t_1)$  – заряд, що стікає з TC (після дії збагачуючим імпульсом напруги) за проміжок часу  $\Delta t = t_2 - t_1$ . Тут  $t_1$  і  $t_2$  – значення стробів, які задаються від початку релаксації. З п. 13.6 відомо, що для знаходження швидкості емісії носіїв заряду з глибокого рівня,  $e = \ln(t_2/t_1)/(\Delta t_m)$ , відносно тривале в часі температурне сканування не потрібне, оскільки  $\Delta t_m$  визначається за максимумом спектральної залежності  $\Delta Q(\Delta t)_{T = \text{const}}$  ( $\Delta t_m = \Delta t$ , якщо  $d(\Delta Q)/d(\Delta t) = 0$ ). Тому для побудови активаційної залежності  $\ln(e^{-1} \cdot T^2)$  від  $1/T$ , що використовується для визначення перерізу захоплення пасток та енергії їхньої активації, достатньо виміряти  $\Delta Q(\Delta t)$  для декількох значень температури (5 ÷ 7 точок).

Всі пастки, які дають внесок у спектр Q-DLTS зі скануванням за часовим вікном  $\Delta t$ , перезаряджаються за однакої температури, завдяки чому на енергетичний спектр пасток не впливає навіть сильна температурна залежність їхнього перерізу захоплення  $\sigma$ . Крім того, відсутні також спотворення спектра, пов'язані з температурною залежністю концентрації вільних носіїв і відповідно ВЧ-ємності досліджуваної структури. Під час запису спектрів  $\Delta Q(\Delta t)$  відношення  $t_2/t_1$  автоматично підтримується незмінним і становить  $t_2/t_1 = 2$ .

Вимірювальний комплекс дозволяє досліджувати енергетичний спектр пасток, розміщених нижче рівноважного рівня Фермі, без прикладеної до структури збіднюючої напруги зміщення та наступного подання збагачуючих імпульсів. У такому разі здійснюється запис залежності  $\Delta Q_{\tau}(\Delta \tau)_{T = \text{const}}$

$$\Delta Q_{\tau}(\Delta\tau) = \int_{t_1}^{t_2} Q_{\tau_2}(t)dt - \int_{t_1}^{t_2} Q_{\tau_1}(t)dt, \quad (13.57)$$

тобто різниці зарядів, які стекли з взірця після подання двох збіднюючих імпульсів різної тривалості  $\tau_1$  і  $\tau_2$ . Тут  $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ , відношення  $\tau_2/\tau_1 = \text{const}$ ,  $t_1$  – мінімально можливе значення часу, яке можна реалізувати за допомогою використовуваного вимірювального пристрою,  $t_2$  відповідає умові повного стікання заряду. Така методика релаксаційної спектроскопії, на відміну від C-DLTS, дозволяє досліджувати взірці ТС з відносно великими наскрізними струмами, оскільки суттєво зменшується натікання паразитного заряду на вимірювальний пристрій.

Для отримання інформації щодо профілю концентрації глибоких рівнів  $N_+(x)$  або спектральної густини ПС  $N_{ss}(E_s)$  названий комплекс забезпечує автоматичне вимірювання та запис різницевих спектрів Q-DLTS

$$\Delta Q'(\Delta t) = \Delta Q(\Delta t)_{U+\Delta U} - \Delta Q(\Delta t)_U \quad \text{і} \quad \Delta Q_{\tau}'(\Delta\tau) = \Delta Q_{\tau}(\Delta\tau)_{U+\Delta U} - \Delta Q_{\tau}(\Delta\tau)_U,$$

а також залежності  $\Delta Q_m'(U)$  і  $\Delta Q_{\tau,m}'(U)$ , де  $U$  – напруга, яка подається на тестову структуру-взірець,  $\Delta U$  – її приріст,  $\Delta Q' = \Delta Q_m'$  і  $\Delta Q_{\tau}' = \Delta Q_{\tau,m}'$  за умов  $d(\Delta Q')/d(\Delta t) = 0$  і  $d(\Delta Q_{\tau}')/d(\Delta\tau) = 0$  відповідно.

Величина заряду, що стікає з досліджуваного взірця за проміжок часу  $\Delta t$  від початку розряду, залежить від ряду параметрів і може бути подана у вигляді

$$\Delta Q(T, U, t_1, t_2, \tau) \approx \Delta Q_{ss} - \Delta Q_{tr} - \Delta Q_{sc}, \quad (13.58)$$

де  $\Delta Q_{ss}$  – зміна поверхневого заряду ПС або станів, які мають неперервний енергетичний спектр;  $\Delta Q_{tr}$  – зміна заряду дискретних об'ємних пасток;  $\Delta Q_{sc}$  – зміна рухомого заряду вільних носіїв, яка визначається геометричною ВЧ-ємністю структури. Різний характер залежностей  $\Delta Q_{ss}$ ,  $\Delta Q_{tr}$ ,  $\Delta Q_{sc}$  від  $T$ ,  $U$ ,  $t_1$ ,  $t_2$  і  $\tau$  дає можливість виділити внесок кожного з цих зарядів у вимірювальний спектр Q-DLTS.

У вимірювальному комплексі "Цукат-5" реалізована така техніка вимірювань, завдяки якій ще до моменту  $t_0$  ( $t_0$  – мінімальне значення часу  $t_1$ , яке можна задати для запису спектрів Q-DLTS) взірець може бути від'єднаним від вимірювального пристрою для того, щоби заряд  $\Delta Q_{sc}$ , час стікання якого малий, не попадав на вхід інтегратора. В такому разі вид спектра та характер його залежності від вхідних параметрів буде визначатися співвідношенням між зарядами  $\Delta Q_{ss}$  і  $\Delta Q_{tr}$ .

Якщо в напівпровіднику МОН-структури присутні пастки одного виду, які за будь-яких напруг  $U$  спустошуються в результаті термоемісії, при цьому  $\Delta Q_{ss} \ll \Delta Q_{tr}$ , то

$$N_{tr}(x) = \left[ 1 + \frac{C_{sc}(U)_{\Delta U}}{C_i} \cdot \frac{8 \cdot \Delta \cdot Q_m'(U)_{\Delta U}}{A \cdot q \cdot \Delta w(U)_{\Delta U}} \right], \quad (13.59)$$

де  $x = \varepsilon_s A / C_{sc}(U)_{\Delta U}$ ,  $\varepsilon_s$  – діелектрична стала напівпровідника;  $A$  – площа електрода;  $C_{sc} = \Delta Q_{sc} / \Delta U$  – ємність шару просторового заряду напівпровідника;  $C_i$  – ємність діелектрика;  $q$  – заряд електрона;  $\Delta w$  – зміна ширини шару просторового заряду з приростом напруги  $U$  на  $\Delta U$ . Цей приріст у набли-

женні Шотткі описується таким виразом:

$$\Delta w = \left[ \frac{2\varepsilon_s(\varphi_s + \Delta\varphi_s)}{qN(x)} \right]^{1/2} - \left[ \frac{2\varepsilon_s\varphi_s}{qN(x)} \right]^{1/2} \cong \left[ \frac{C_i C_{sc}}{C_i + C_{sc}} \right]_U \cdot \frac{\Delta U}{qN(x)}, \quad (13.60)$$

де  $N(x)$  – концентрація некомпенсованих мілких домішок;  $\varphi_s$  – збіднюючий вигин зон у напівпровіднику на межі з діелектриком;  $\Delta\varphi_s$  – зміна вигину зон з приростом напруги  $U$  на  $\Delta U$ .

Отримані вирази дійсні, якщо  $\Delta U \ll U$  та  $\Delta\varphi_s \ll \varphi_s$ . Для визначення концентраційного профілю  $N_{tr}(x)$  з використанням методики, що базується на поданні двох збіднюючих імпульсів напруги, у формулі (13.59) слід замінити  $\Delta Q_m'(U)$  на  $\Delta Q_{\tau,m}'(U)$ .

Максимуми експериментальних кривих  $\Delta Q'(\Delta t)$  і  $\Delta Q_{\tau}'(\Delta \tau)$  розміщуються при  $\Delta t = \Delta t_m = \ln(t_2/t_1)/e$  та  $\Delta \tau = \Delta \tau_m = \ln(\tau_2/\tau_1)/e$  відповідно, а їхнє положення не залежить від  $U$ , тобто для об'ємного рівня пасток у разі термоемісійного механізму спустошення  $d(\Delta t_m)/dU = de/dU = 0$  і  $d(\Delta \tau_m)/dU = de/dU = 0$ . Таку особливість максимумів спектрів Q-DLTS можна використати для ідентифікації піків.

Якщо у вимірювальний спектр Q-DLTS МОН-структури переважаючий внесок дає термоемісійне перезарядження ПС, тобто  $\Delta Q_{ss} \gg \Delta Q_{tr}$ , то за результатами вимірювань можна визначити спектральну густину поверхневих станів, що є важливим для дослідження шаруватих структур. У такому разі, наприклад, для структур з донорними пастками, можна визначити концентраційний профіль ПС у вигляді виразу:

$$N_{ss}(E_s) = \left[ 1 + \frac{C_{sc}(U)\Delta U}{C_i} \right] \cdot \frac{8 \cdot \Delta Q_m'(U)\Delta U}{A \cdot q \cdot \Delta\varphi_s(U)\Delta U}, \quad (13.61)$$

де  $E_s = E_c + kT \cdot \ln[\sigma_n \nu_n N_c \Delta t_m(U) / \ln(t_2/t_1)]$ ,  $E_c$  – енергетичне положення дна зони провідності,  $k$  – стала Больцмана,  $\sigma_n$  – переріз захоплення електронів пасткою,  $\nu_n = (8kT/\pi m^*)^{1/2}$  – середня теплова швидкість електронів,  $m^*$  – ефективна маса носія заряду (електрона),  $N_c = 2[2\pi \cdot m^* \cdot kT/h^2]^{3/2}$  – ефективна густина станів у зоні провідності,  $h$  – стала Планка.

Для визначення  $N_{ss}(E_s)$  з використанням методики двох збіднюючих імпульсів напруги, передбаченій у комплексі "Цукат-5", у формулі (13.61) слід замінити  $\Delta Q_m'(U)$  на  $\Delta Q_{\tau,m}'(U)$ . Сам вигин зон можна знайти з виразу:

$$\Delta\varphi_s = \int_U^{U+\Delta U} \left( 1 + \frac{C_{sc}}{C_i} \right)_U^{-1} dU \cong \left( 1 + \frac{C_{sc}}{C_i} \right)_U^{-1} \Delta U. \quad (13.62)$$

Якщо ПС мають неперервний енергетичний спектр, то швидкість емісії  $e$ , а також  $\Delta t_m$  та  $\Delta \tau_m$  вже будуть функціями напруги  $U$ . Тут положення максимумів кривих  $\Delta Q'(\Delta t)$  на  $\Delta Q_{\tau}'(\Delta \tau)$  залежать від  $U$ , тобто  $d(\Delta t_m)/dU \neq 0$ ,  $d(\Delta \tau_m)/dU \neq 0$ . Для донорних поверхневих станів

$$\Delta t_m(U) = \frac{\ln(t_2/t_1)}{\sigma_n \nu N_c} \cdot \exp[\Delta E_s(U)/kT], \quad (13.63)$$

де  $\Delta E_s = E_s - E_c$  – енергія активації поверхневих станів.

Якщо  $\Delta Q_{ss} \gg \Delta Q_{tr}$ , то вигляд залежності  $\varphi_s(U)$  можна встановити зміною полярності імпульсів напруги  $U$ , що подаються на взірець ТС, та

застосуванням малосигнального режиму вимірювання ( $\Delta U < kT/q$ ,  $\Delta\varphi_s < q \cdot kT$ ) різницевих спектрів  $\Delta Q'(\Delta t)$  і  $\Delta Q'_\tau(\Delta\tau)$ . Ця висота потенціального бар'єра ПС буде визначатись виразом

$$\varphi_s(U)_{\Delta U} = \varphi_{s0} + \Delta\varphi_s(U) = E_s(U)_{\Delta U} - E_F, \quad (13.64)$$

де  $\varphi_{s0}$  – початковий вигин зон в напівпровіднику на межі з діелектриком до подання напруги  $U$ ;  $\Delta\varphi_s = qU_1$ ,  $U_1$  – частина напруги  $U$ , яка спадає на шарі просторового заряду напівпровідника;  $E_F$  – енергетичне положення рівня Фермі в об'ємі напівпровідника. З виразу (13.64) видно, що вимірюючи різницеві спектри при  $U = 0$ , можемо також визначити і  $\Delta\varphi_{s0}$ . Очевидно, що

$$\Delta Q'(\Delta t)_{U=0, \Delta U \neq 0} = \Delta Q(\Delta t)_{U=\Delta U} \text{ та } \Delta Q'_\tau(\Delta\tau)_{U=0, \Delta U \neq 0} = \Delta Q_\tau(\Delta\tau)_{U=\Delta U}.$$

Для структур із  $\Delta Q_{ss} \ll \Delta Q_{tr}$  отримане значення енергії активації  $\Delta E$ , тобто відстань від рівня пасток  $E_{tr}$  в об'ємі напівпровідника до рівня Фермі  $E_F$  не залежить від  $U$  і визначається імпульсами напруги зворотної полярності. Ці ж формули для визначення концентраційного профілю  $N_{tr}$ ,  $N_{ss}$  та поверхневого потенціалу можна також використати для встановлення параметрів пасток у діодах Шотткі.

Таким чином, на відміну від С-DLTS, методика Q-DLTS дозволяє визначати параметри пасток і поверхневих станів на МДН-структурах, що є важливим для дослідження арсенід-галієвих шаруватих структур (надграток).

### 13.8. Експериментальні результати методики Q-DLTS на арсенід-галієвих гетероструктурах

Аналоги МДН-структур з ізолюючим (і) шаром  $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$  як діелектриком (рис. 13.10) епітаксійно вирощували на легованих кремнієм GaAs-підкладках ( $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) з орієнтацією (110). Омичні контакти формували шляхом впалювання плівок In чи Au. Спектри  $\Delta Q(\Delta t)$ , отримані в режимі подання на ТС збагачуючих імпульсів напруги, достатніх для випрямлення вигину зон  $\varphi_{s0}$  (рис. 13.10, а), показали наявність двох піків А та В (рис. 13.11, а). За таких умов свій внесок у реєстрований сигнал давали практично всі перезаряджувані пастки з енергією вище квазірівноважного

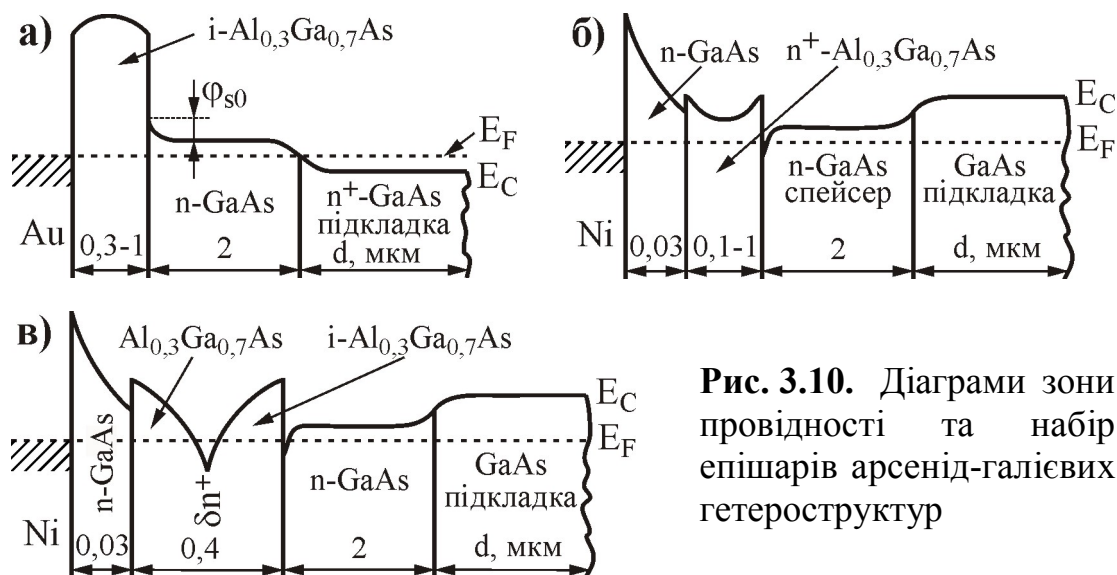
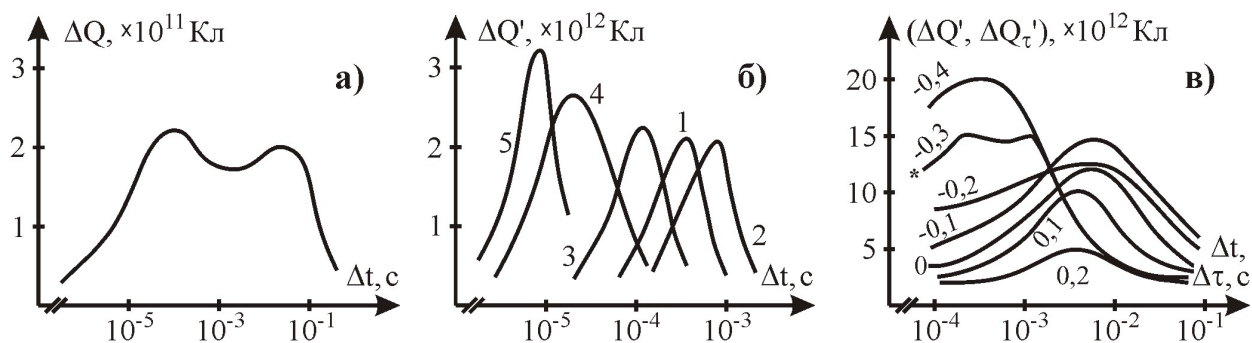


Рис. 3.10. Діаграми зони провідності та набір епішарів арсенід-галієвих гетероструктур



рівня Фермі та розміщені як в об'ємі, так і на межі розділу. Енергетичне положення квазірівноважного рівня Фермі на межі розділу, а відповідно і напруженість внутрішнього електричного поля задавались за допомогою постійного зміщення  $U$ . При цьому енергетичні положення піків А та В у спектрах Q-DLTS не змінювались у всьому діапазоні напруг, що дозволяє вважати  $d(\Delta t_m)/dT = 0$ . Це вказує на термоемісійний механізм перезаряджання пасток і практичну відсутність польової чи термопольової емісії носіїв.



**Рис. 13.11.** а) Спектр  $\Delta Q(\Delta t)$  ( $U = 1$  В) структури на рис. 13.10, а. б) Різницеві спектри  $\Delta Q'(\Delta t)$  цієї ж структури за умов збіднення ( $U_1 = 0$  В) та збагачення ( $U_2 = 0$  В,  $U_3 = 0,2$  В;  $U_4 = 0,4$  В;  $U_5 = 0,6$  В). в) Різницеві спектри  $\Delta Q'(\Delta t)$  та  $\Delta Q'_t(\Delta t)$  структури на рис. 13.10 б за умов  $U \leq 0$ ,  $\Delta U = -0,1$  В та  $U > 0$ ,  $\Delta U = +0,1$  В відповідно. Температура реєстрування усіх спектрів 350 К

Згідно з проведеними розрахунками, виявлені піки дуже добре інтерпретуються двома дискретними рівнями електронних пасток: пік А – рівнем з енергією активації  $\Delta E_A \approx 0,5$  eВ і перерізом захоплення  $\sigma_{nA} \approx 10^{-17}$  см<sup>-2</sup> та пік В – рівнем з  $\Delta E_B \approx 0,35$  eВ і  $\sigma_{nB} \approx 1,5 \cdot 10^{-18}$  см<sup>-2</sup>. Для побудови залежностей  $\ln(e^{-1}T^2)$  від  $1/T$  і визначення  $\Delta E$  та  $\sigma_n$  використовували спектри  $\Delta Q(\Delta t)$ , отримані для різних значень  $T$ .

Зменшення товщини шару  $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$  призводить до спаду інтенсивності виділених піків А та В на загальному тлі, зумовленому перезаряджанням станів з неперервним енергетичним спектром. Це свідчить, що пастки, відповідальні за формування піків, розташовуються в об'ємі ізолюючого шару  $i-Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ . Якщо товщина цього шару менша 100 нм, то переважний внесок у спектр Q-DLTS дають поверхневі стани (ПС), розташовані на межі розділу  $n-GaAs-i-Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ , де можна вважати  $\Delta Q_{ss} \gg \Delta Q_{tr}$ .

На рис. 13.11, б показано різницеві спектри  $\Delta Q'(\Delta t)$  таких структур, отримані за допомогою малосигнального режиму вимірювань зі збіднюючими (крива 1) та збагачуючими (криві 2 ÷ 5) імпульсами напруги. Як і очікувалось, різницеві спектри  $\Delta Q'(\Delta t)$  1 і 2 ( $U = 0$ ) збігаються зі спектрами  $\Delta Q(\Delta t)$  ( $|U| = \Delta U$ ), де напруга  $\Delta U$  подавалась у режимі збіднення і збагачення відповідно. З рис. 13.11, б видно, що  $d(\Delta t_m)/dU \neq 0$ , а максимальне значення  $\Delta Q'_m$  на спектральних кривих зростає зі збільшенням  $U$ . Останній результат свідчить про підвищення густини ПС в міру наближення до зони провідності. Аналогічно ведуть себе і спектри  $\Delta Q'_t(\Delta t)$ . З підвищенням  $U$  відбувається

зміщення спектрів в бік великих значень  $\Delta\tau$ , зростають  $\Delta\tau_m$  і  $\Delta Q_{\tau,m}'$ , що свідчить про наявність  $\mathcal{U}$ -подібного спектра ПС в таких шаруватих структурах.

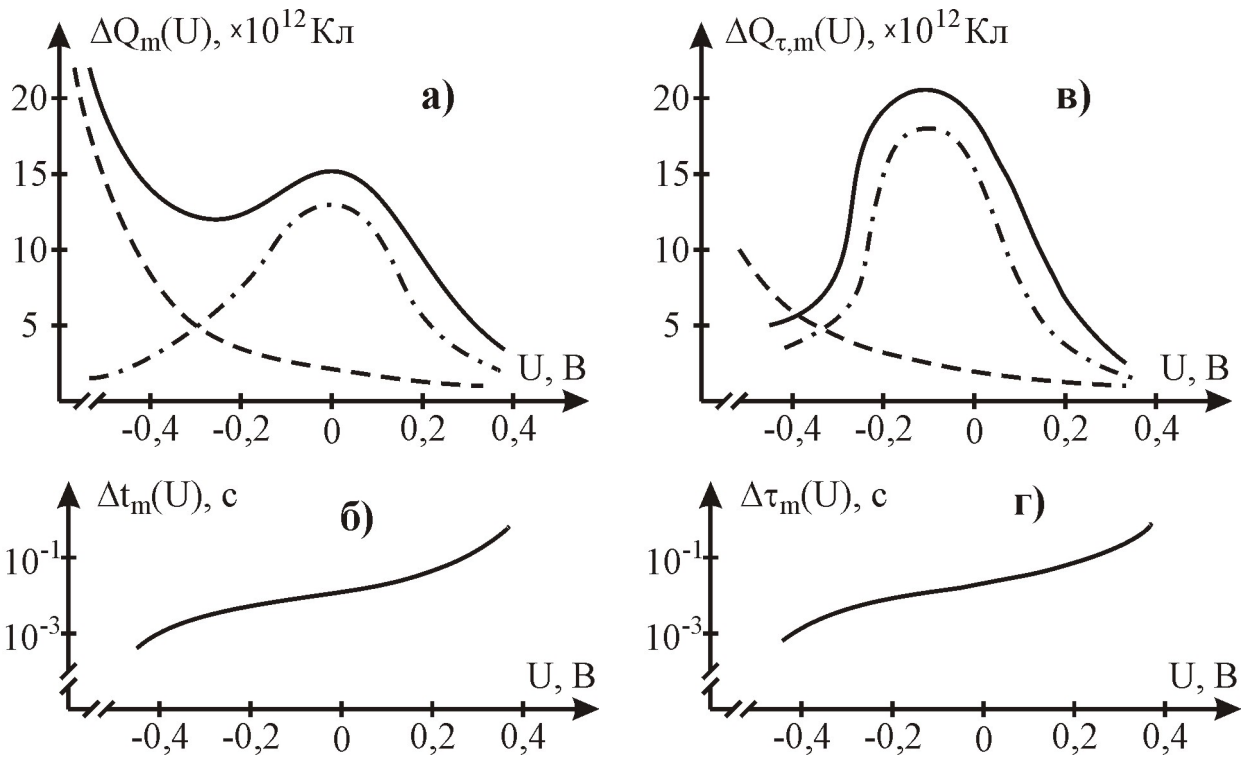
У разі зменшення товщини ізолюючого шару до величин менших 50 нм різко зростають струми втрат у досліджуваній структурі, що унеможлиблює застосування постійної напруги зміщення  $U$ , яка, зазвичай, використовується для проведення релаксаційної спектроскопії ПС, розташованих нижче рівноважного рівня Фермі. В такому випадку параметри поверхневих станів вдавалось отримати лишень із спектрів  $\Delta Q_{\tau}'(\Delta\tau)$  та  $\Delta Q_{\tau,m}'(\Delta\tau)$ . Власне в цьому і полягає основна перевага методики Q-DLTS (порівняно з C-DLTS), за допомогою якої можна отримувати якісну і кількісну інформацію щодо поверхневих станів МОН-структур та надграток (шаруватих структур).

Для визначення енергії  $\Delta E_{s0} = E_{s0} - E_c$ , де  $E_{s0}$  – енергетичне положення рівня Фермі на межі розділу гетероструктури при  $U = 0$ , та висоти потенціального бар'єра  $\varphi_{s0}$  були використані малосигнальні спектри  $\Delta Q(\Delta t)$ , отримані за декількох різних температур. Значення  $\Delta E_{s0}$  було обчислене із спектрів, вимірених у режимі подання збагачуючих імпульсів напруги  $U$ , а  $\varphi_{s0}$  – збіднюючих. Згідно з проведеними розрахунками,  $\Delta E_{s0} \approx 0,58$  еВ,  $\varphi_{s0} \approx 0,47$  еВ. Слід зазначити, що вказане значення  $\varphi_{s0}$  збігається зі значенням  $\varphi_{s0}$ , отриманими за допомогою вимірювань кінетики фото-е.р.с. за умови високої інтенсивності імпульсного освітлення.

Модульовано-леговані гетероструктури (МЛГС) є основою сучасних надграток резонансно-тунельних діодів і транзисторів. Для дослідження таких структур, показаних на рис. 13.10, б, до захисного (спейсерного) шару n-GaAs формувався Ni-контакт Шоттки шляхом термічного напилення у вакуумі. Для створення омичного контакту до шару  $n^+-Al_{0,3}Ga_{0,7}As$  ( $N = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) застосовувалось впалювання In. Очевидно, що напруга  $U$ , яка подається на структуру, буде змінювати зарядовий стан ПС і вигин зон лише на межі Ni-n-GaAs та n-GaAs- $n^+-Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ , а також заряд пасток в об'ємі спейсерного шару n-GaAs та шару  $n^+-Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ . Завдяки цьому можна отримувати зарядові релаксаційні характеристики вказаних шарів МЛГС.

Для спектрів Q-DLTS- $\Delta Q(\Delta t)$ , отриманих з поданням на МЛГС збагачуючих імпульсів напруги  $U > 0,5$  В, характерним є наявність піка А, зумовленого підвищенням спектральної густини пасток з енергією поблизу середини забороненої зони GaAs ( $\Delta E_A \approx 0,7$  еВ). Як показали розрахунки, проведені на основі отриманих спектрів  $\Delta Q(\Delta t)$  за декількох значень температури, цей пік можна інтерпретувати перезарядженням дискретного рівня донорних пасток з енергією активації  $\Delta E_A = 0,69$  еВ та перерізом захоплення  $\sigma_{nA} = 10^{13} \text{ см}^2$ .

Рис. 13.11, в демонструє різницеві спектри  $\Delta Q'(\Delta t)$ , отримані за умов збагачення ( $U \leq 0$ ), та  $\Delta Q_{\tau}'(\Delta\tau)$  – за умов збіднення ( $U > 0$ ), а рис. 13.12 – знайдені з використанням цих спектрів залежності  $\Delta Q_m'(U)$ , і  $\Delta Q_{\tau,m}'(U)$ ,  $\Delta t_m'(U)$  та  $\Delta\tau_m'(U)$ . Зі збільшенням напруги  $U$ , поданої на МЛГС в прямому напрямі, до  $\approx -0,3$  В положення максимуму піка А в спектрах  $\Delta Q(\Delta t)$  практично не змінюється, однак при  $U = -0,3$  В в спектрі  $\Delta Q'(\Delta t)$  (відміченому \*) появляється новий пік, який можна розглядати суттєвим внеском у спектр для відносно великих значень  $U$  і пасток з енергією активації меншою, ніж



**Рис. 13.12.** Експериментальні залежності для структури, зображеної на рис. 13.10, б: а)  $\Delta Q_m(U)$  ( $U \leq 0$ ); б)  $\Delta t_m(U)$  ( $U \leq 0$ ); в)  $\Delta Q_{\tau,m}(U)$  ( $U > 0$ ); г)  $\Delta \tau_m(U)$  ( $U > 0$ ). Температура реєстрування усіх спектрів 350 К

енергія активації пасток, які відповідають піку А.

Цей новий пік переважає у спектрах  $\Delta Q'(\Delta t)$  за умови  $U < -0,3$  В, зростаючи та зміщуючись зі збільшенням  $U$  в бік менших значень  $\Delta t$ . Така поведінка може бути пов'язана, як було зазначено вище, з наявністю  $\mathcal{U}$ -подібного неперервного спектра ПС та збільшенням внеску цих станів у вимірюваний спектр  $\Delta Q'(\Delta t)$ . Поведінка спектральних кривих  $\Delta Q_{\tau}'(\Delta \tau)$  при  $U > 0$  є типовою для структур, в яких переважає перезарядження ПС.

Таким чином, енергетичний спектр пасток у досліджуваному об'ємі МЛГС можна подати у вигляді суми  $\mathcal{U}$ -подібного неперервного спектру ПС (рис. 13.12, а, в), внесок яких зображений пунктирною лінією, і спектра ПС зі зростаючою густиною поблизу середини забороненої зони в спейсерному n-GaAs-шарі (штрих-пунктирна лінія). Із залежності  $\Delta t_m(U)$  (рис. 13.12, б) також виходить, що похідна  $d(\Delta t_m)/dU > 0$  для всіх значень  $U$ , що характерно для ПС. Одночасно в межах об'єму з підвищеною густиною ПС величина  $d(\Delta t_m)/dU$  дещо зменшується, відповідно зменшується вплив напруги зміщення на енергетичне положення рівня Фермі  $E_s$ . Такий ефект можна розглядати як частковий пінінг рівня Фермі на межі Ni-n-GaAs і його можна описати залежністю:

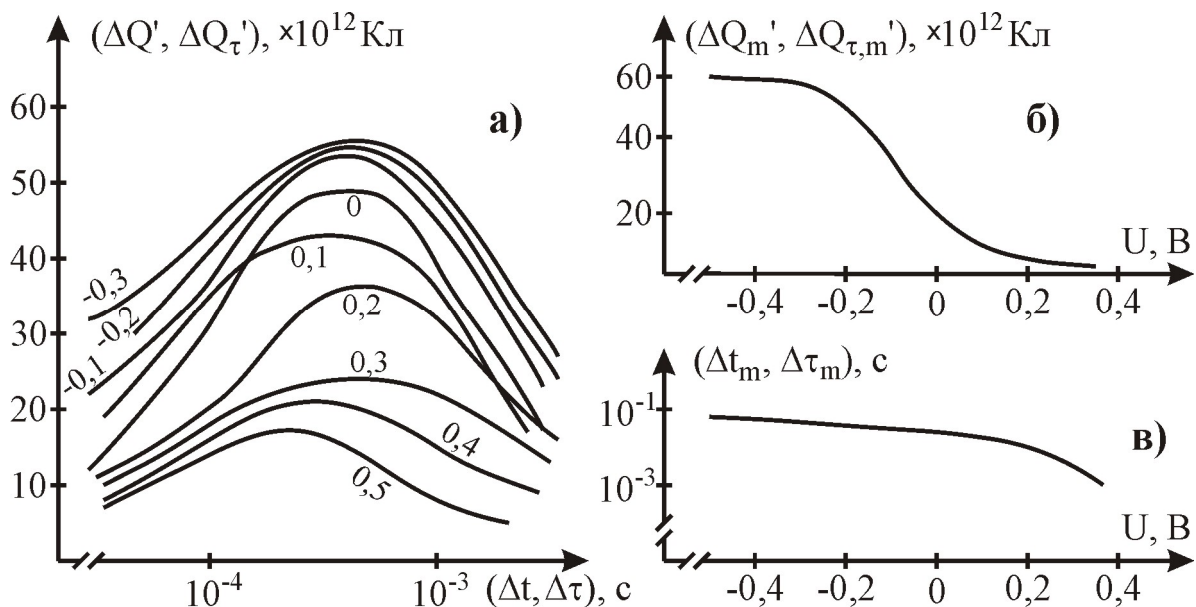
$$F(U) = \frac{d[\Delta E_s(U)]}{dU} \cong \frac{1}{\Delta t_m(U)} \cdot \frac{d[\Delta t_m(U)]}{dU} \quad (13.65)$$

з екстремумом при  $\Delta E_s = \Delta E_{sm} \approx 0,07$  еВ, який збігається з максимумом

густини ПС. Тому очевидно, що з посиленням пінінгу рівня Фермі похідна  $d(\Delta t_m)/dU$  зменшуватиметься, а у разі повного захоплення буде рівною нулю.

Для дослідження гетероструктур із  $\delta$ -легованим шаром  $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$  (рис. 13.10, в) до шару з аномально високою концентрацією вільних електронів формувалася омичний In-контакт, а також Ni-контакт Шоттки до спейсерного шару n-GaAs. Аналогічно, як і для структур з ізолюючим шаром  $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$  (рис. 13.10, а), в спектрах  $\Delta Q(\Delta t)$ , ( $U \geq -0,5$  В, режим збагачення) спостерігалось 2 піки: А та В. Аналіз результатів вимірювань  $\Delta Q(\Delta t)$  для декількох температур показав, що піки можуть бути зумовлені перезарядженням двох типів пасток з параметрами  $\Delta E_A \approx 0,68$  еВ,  $\sigma_{nA} \approx 10^{-14}$  см<sup>2</sup> і  $\Delta E_B \approx 0,27$  еВ,  $\sigma_{nB} \approx 1,25 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>. В різницевих спектрах Q-DLTS також спостерігались обидва піки.

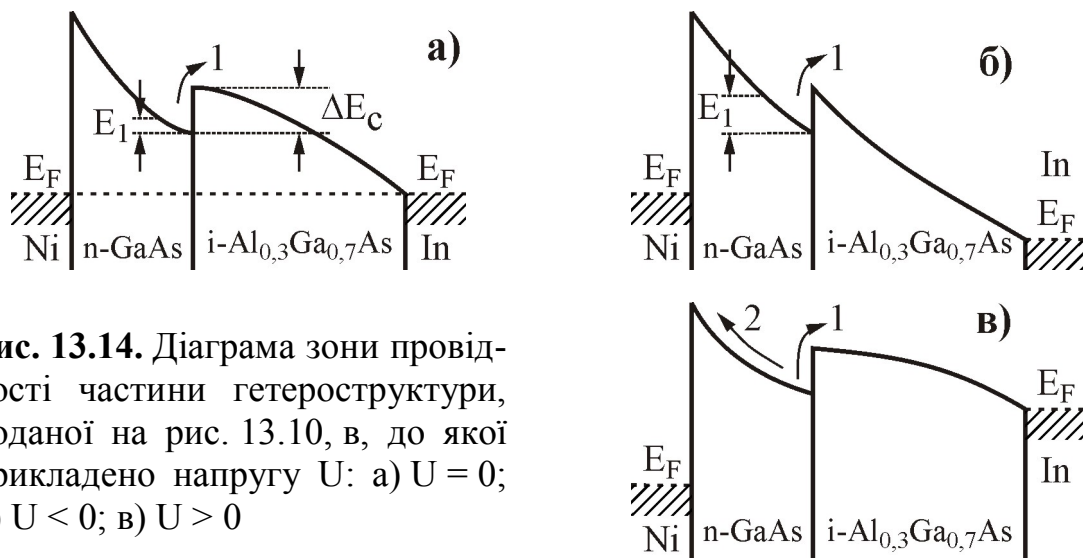
Положення й амплітуда піка А практично не залежала від напруги U, що можна пояснити розміщенням відповідальних за його формування пасток в ізолюваному об'ємі  $Al_{0,3}Ga_{0,7}As$ . В той же час зміна напруги U призводила до сильних змін амплітуди та положення піка В. У разі зменшення U амплітуда піка В зростає (рис. 13.13), що свідчить про локалізацію відповідальних за його появу пасток поблизу або на поверхні структури. З іншого боку, подання зворотної напруги призводить до зменшення енергії активації пастки В, а не її збільшення, що характерне для ПС. Крім того, похідна  $d(\Delta t_m)/dU < 0$ . Таку аномальну поведінку піка можна пояснити, якщо припустити, що в захисному шарі n-GaAs на межі з  $i-Al_{0,3}Ga_{0,7}As$  формується двовимірна потенціальна яма (ПЯ) для електронів, яка виконує роль пастки під час релаксаційної спектроскопії структури (рис. 13.14). Її енергія активації, яка визначається із спектра Q-DLTS, становитиме  $\Delta E_\omega \approx \Delta E_c - E_1$ , де  $\Delta E_c$  – розрив зони провідності,  $E_1 = (\hbar^2/8\pi \cdot m^*)^{1/2} \cdot (9\pi \cdot q \cdot F/8)^{2/3}$  – перший рівень квантової ями



**Рис. 13.13.** а) Різницеві спектри  $\Delta Q(\Delta t)$  та  $\Delta Q'(\Delta t)$  структури, поданої на рис. 13.10, в ( $T = 400$  К,  $|dU| = 0,1$  В); б) спектри  $\Delta Q_m'(U)$  ( $U \leq 0$ ) та  $\Delta Q_{\tau,m}'(U)$  ( $U > 0$ ); в) залежність  $\Delta t_m(U)$  ( $U \leq 0$ ) та  $\Delta \tau_m(U)$  ( $U > 0$ )

(рис. 13.14, а, б),  $F$  – напруженість електричного поля на гетеропереході.

Із рис. 13.14 видно, що  $E_1$ , а відповідно і  $\Delta E_{\omega}$ , є функцією напруги  $U$ , причому зворотна напруга  $U$  зменшує енергію активації  $\Delta E_{\omega}$  (процес 1), оскільки зростає  $F$  і відповідно  $E_1$ . У разі прямої напруги зміщення  $E_1 \rightarrow 0$ , а енергія активації сягає свого максимального значення до тих пір, поки процес 2 (перехід електронів у бік металу Ni) є незначним. Тому можна зробити висновок, що знайдене із спектрів Q-DLTS максимальне значення енергії активації для пасток, які формують пік В, рівне розриву зони провідності  $\Delta E_c$ .



**Рис. 13.14.** Діаграма зони провідності частини гетероструктури, поданої на рис. 13.10, в, до якої прикладено напругу  $U$ : а)  $U = 0$ ; б)  $U < 0$ ; в)  $U > 0$

На відміну від ситуації на межі  $n\text{-GaAs}-n^+\text{-Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$  в МЛГС енергетичний бар'єр для електронів на межі  $n\text{-GaAs}-i\text{-Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$  не є тунельно прозорим практично для всіх значень енергії електрона, менших бар'єра, а імовірність термопольової та польової емісії практично рівна нулю. Таким чином, спектри Q-DLTS можуть бути використані для дослідження багатошарових гетероструктур (надграток) з метою визначення параметрів квантових ям, зокрема висоти потенціального бар'єра на гетеропереході (глибини ПЯ). Власне тому метод Q-DLTS дозволяє більші можливості досліджень як МОН-структур, так і гетероструктур, ніж метод С-DLTS.

Підсумовуючи цей розділ слід окремо додати, що дослідження методами ємнісної та зарядової DLTS не потребують дорогого обладнання і за допомогою сучасних комп'ютеризованих вимірювальних пристроїв можуть бути реалізовані практично у кожній науковій лабораторії. Ще однією перевагою цих методів є їхній неруйнівний характер, тоді як до недоліків – потреба у спеціальному взірці – діоді чи структурі Шоттки та складність інтерпретації спектрів у випадку значної кількості глибоких рівнів, що відповідають різним зарядовим станам пасток.

## Розділ 14. МЕТОД ЗВОРОТНОГО РЕЗЕРФОРДІВСЬКОГО РОЗСІЮВАННЯ ЯК ТОЧНИЙ АНАЛІТИЧНИЙ ІНСТРУМЕНТ В СУБМІКРОННІЙ ТЕХНОЛОГІЇ ВІС

Метод зворотного резерфордівського розсіювання (ЗРР) (англ.: RBS – Rutherford Backscattering Spectroscopy) дає можливість вивчати тонкі концентраційні профілі розподілу легуючих домішок за глибиною структури, визначати товщину окремих шарів у багатошарових тонкоплівкових структурах, їхній склад та взаємне розміщення, досліджувати зарядні явища на межі розділу метал-метал, метал-діелектрик, метал-напівпровідник у процесі температурного відпалу, реєструвати відхилення від стехіометричного складу багатокомпонентних шарів, контролювати елементний склад домішок на поверхні з чутливістю до  $10^{13}$  ат/см<sup>2</sup> у випадку, коли матриця складається з легших елементів, ніж домішка. Це також надзвичайно чутливий інструмент для реєстрування фазових переходів, зокрема в силіцидах.

Розвиток напівпровідникової техніки та мікроелектроніки зумовлює розроблення таких аналітичних методів, які б дозволили визначати з високою чутливістю не тільки інтегральний вміст атомів різних хімічних елементів, але й їхній розподіл за глибиною структури. Ці методи необхідні для контролю таких процесів, як іонне легування (в тому числі багатозарядне), молекулярно-променева епітаксія, адсорбція, підзатворне оксидування, вирощування тонких плівок, оксидно-дифузійних процесів та інших, які лежать в основі сучасної субмікронної технології. Найбільш поширені такі методи, як маспектроскопія вторинних іонів, Оже-електронна спектроскопія та зворотне розсіювання швидких іонів.

Серед методів пошарового аналізу особливе місце займає метод зворотного розсіювання швидких іонів, який полягає в опроміненні взірця пучком швидких іонів з наступним реєструванням енергетичних спектрів іонів, пружно розсіяних на великі кути ( $150 \div 170^\circ$ ). Основною перевагою цього методу є можливість визначати профілі розподілу концентрації атомів без руйнування взірця. Інформацію щодо маси розсіюючих атомів та глибини їх залягання містять так звані енергетичні спектри зворотного розсіювання іонів.

Кількісна інтерпретація результатів розсіювання іонів достатньо проста; аналіз структур здійснюється достатньо швидко та якісно і не вимагає їхнього спеціального приготування. Одночасно можна визначати локальний вміст декількох хімічних елементів у взірці. Використовуючи ефект каналювання одночасно зі зворотним розсіюванням швидких іонів можна отримувати унікальну інформацію щодо розміщення легуючої домішки в кристалічній ґратці, профілів розподілу дефектів в іонно-легованих шарах, фазового складу силіцидних (поліцидних) шарів тощо.

Як відомо, перші експерименти по розсіюванню  $\alpha$ -частинок у тонкій металевій фользі були проведені 1911 року Е. Резерфордом і стали доказом існування атомного ядра. Резерфорд також отримав основну формулу для розрахунку перерізу пружного розсіювання частинок у кулонівському полі ядра. Тому зворотне розсіювання швидких іонів також називають резер-

фордівським. Крім того, інколи використовують еквівалентний термін: резерфордівське розсіювання назад. Енергетичний спектр розсіяних зворотних іонів уперше був досліджений 1957 року С. Рубіним (S. Rubin та ін.) для випадку розсіювання швидких протонів у тонкій берилієвій фользі. Пізніше Рубін запропонував застосувати пружне розсіювання іонів для аналізу хімічного складу поверхні твердого тіла.

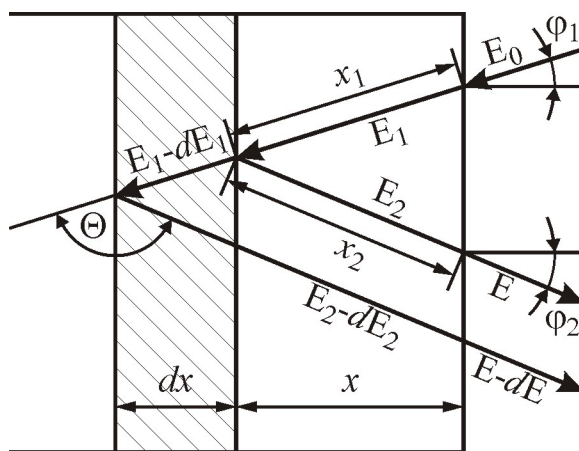
1970-ті роки ознаменувались швидким розвитком методики досліджень за допомогою зворотного розсіювання іонів, що було зумовлено постійно зростаючими потребами напівпровідникової та мікроелектронної технологій. Широкому застосуванню цього методу сприяло створення малогабаритних і надійних в експлуатації прискорювачів іонів з енергією  $1 \div 2$  MeV, кремнієвих поверхнево-бар'єрних детекторів та відповідних спектрометрів.

На теперішній час зворотне розсіювання швидких іонів достатньо добре вивчене в теоретичному плані, розроблені експериментальні методи, які можна застосовувати для дослідження та контролю в субмікронній технології формування структур ВІС. Завдяки створеній базі даних перерізів пружного розсіювання для всіх елементів періодичної системи значно полегшується розшифровування спектрів та підвищується точність аналізу.

Метод ЗРР базується на реєструванні енергетичних спектрів заряджених частинок, розсіяних у досліджуваному об'єкті на кути, близькі до  $180^\circ$  відносно напрямку падаючого променя. Процес розсіювання зумовлений електростатичним кулонівським відштовхуванням між падаючою частинкою та ядрами елементів, які входять до складу досліджуваного взірця. Для цього зазвичай використовують протони, іони гелію або важчі частинки – іони вуглецю чи азоту з енергіями від 300 кеВ до  $1 \div 3$  MeV на нуклон, які прискорюються електростатичними генераторами. Розглянемо фізичні процеси та технічне обладнання цього методу дослідження субмікронних структур.

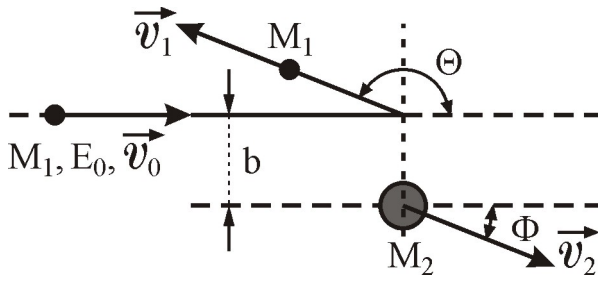
#### 14.1. Кінематика зворотного розсіювання іонів

Для дослідження зворотного розсіювання іонів у досліджуваному взірці висококолімований пучок іонів з енергією  $E_0$  спрямовують на взірець під кутом  $\varphi_1$  відносно нормалі до його поверхні (рис. 14.1). На деякій глибині  $x$  іони зазнають пружного розсіювання, в результаті чого змінюють напрям свого руху на кут  $\Theta$ . В кожному акті пружного розсіювання іони втрачають частину своєї кінетичної енергії. Детектор реєструє іони з енергією  $E$ , які покинули взірець під кутом  $\varphi_2$  відносно нормалі до поверхні.



**Рис. 14.1.** Схема зворотного резерфордівського розсіювання іонів у досліджуваному взірці

Основні закономірності процесу зворотного розсіювання можемо отримати, розглядаючи елементарний акт



**Рис. 14.2.** Пружний співудар іона з атомом кристалічної ґратки ( $b$  – прицільна відстань,  $\Phi$  – кут віддачі,  $\Theta$  – кут розсіювання)

пружного співудару іона з атомом кристалічної ґратки. В результаті такого співудару іон змінює свій напрям руху на кут  $\Theta$  і набуває швидкості  $v_1$ . Атом-мішень при цьому отримує імпульс, напрям якого описується кутом віддачі  $\Phi$  (рис. 14.2).

Виходячи із закону збереження енергії та імпульсу та враховуючи початкові (до співудару) енергію  $E_0$  і швидкість  $\vec{v}_0$  іона  $M_1$ , отримуємо

такі співвідношення між енергіями та імпульсами іона й атома після співудару:

$$\begin{aligned} M_1 v_0^2 &= M_1 v_1^2 + M_2 v_2^2 \\ M_1 v_0 &= M_1 v_1 \cos \Theta + M_2 v_2 \cos \Phi \\ M_1 v_1 \sin \Theta - M_2 v_2 \sin \Phi &= 0. \end{aligned} \quad (14.1)$$

Після розв'язання цієї системи рівнянь отримуємо співвідношення між швидкостями іона після та до співудару:

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{\pm \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \Theta} + M_1 \cos \Theta}{M_1 + M_2}. \quad (14.2)$$

Якщо  $M_1 > M_2$ , то можливі обидва знаки перед радикалом, а у разі  $M_1 < M_2$  – тільки "+".

Відношення енергій іона після та до співудару називається кінематичним коефіцієнтом  $K$ :

$$K = E_1 / E_0, \quad (14.3)$$

який у разі  $M_1 < M_2$  має вигляд

$$K = \left[ \frac{M_1 \cos \Theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \Theta}}{M_1 + M_2} \right]^2. \quad (14.4)$$

Вираз (14.4) для кінематичного коефіцієнта отримано за умови, що взаємодія падаючого (бомбуючого) іона з атомом кристалічної ґратки абсолютно пружна. Для твердотілого взірця таку умову можна забезпечити, якщо:

- енергія падаючого іона достатньо висока, а тієї частини енергії, що передається атому, достатньо для руйнування зв'язків атома у вузлі ґратки;
- енергії падаючого іона не достатньо для забезпечення ядерних реакцій чи резонансного розсіювання.

Виконання другого пункту умови неважко забезпечити для атомів відносно легких елементів, якщо енергія протонів чи іонів гелію не перевищує  $1 \div 2$  MeV.

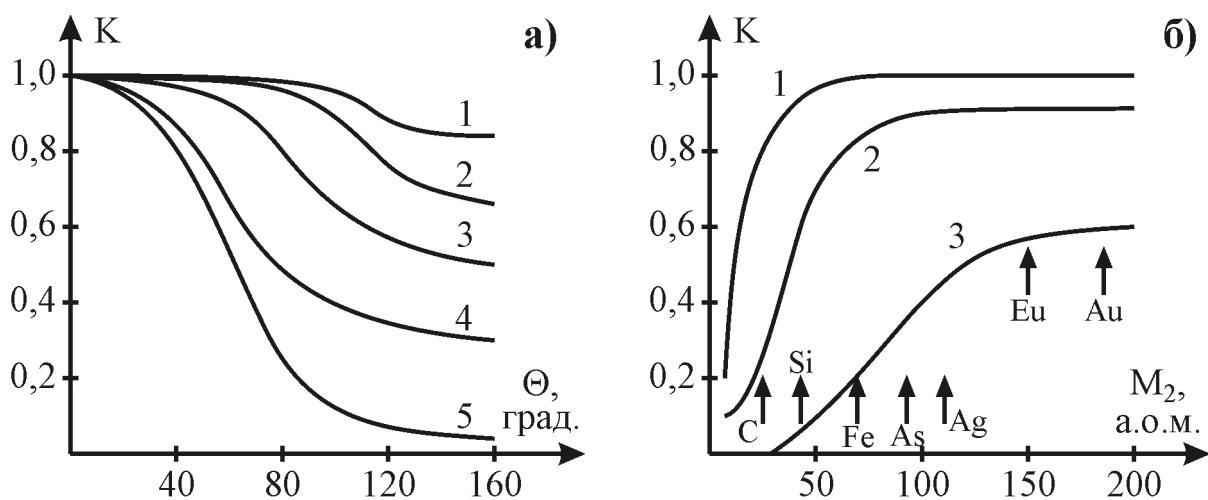


За допомогою виразу (14.3) визначають максимальну енергію, яку отримують іони, що зазнали зворотного розсіювання на атомах взірця. У разі розсіювання іонів атомами, які містяться у глибині взірця, формула набуває такого вигляду:

$$E_2 = KE_1. \quad (14.5)$$

Кінематичний коефіцієнт залежить від співвідношення мас падаючого іона та атома мішені, а також від кута розсіювання. Зі збільшенням маси атома мішені величина кінематичного коефіцієнта зростає, наближаючись до 1, якщо  $M_2 \rightarrow \infty$ . Залежність  $K$  від кута розсіювання  $\Theta$  для атомів ряду хімічних елементів демонструє рис. 14.3. Найменша величина кінематичного коефіцієнта досягається у разі розсіювання іона точно назад ( $\Theta = 180^\circ$ ) і описується виразом:

$$K_{\min} = \left( \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \right)^2. \quad (14.6)$$



**Рис. 14.3.** Залежність кінематичного коефіцієнта від кута розсіювання  $\Theta$  (а) для опромінюючих іонів  $He^+$  та атомів мішені: 1) Au; 2) Fe; 3) Al; 4) C; 5) Li; та від виду опромінюючих іонів (б) за умови  $\Theta = 160^\circ$ : 1) протони; 2)  $He^+$ , 3)  $C^+$ . (Тут стрілками вказані атоми мішені)

У випадку розсіювання іонів на кут  $\Theta = 90^\circ$ , кінематичний коефіцієнт визначається таким співвідношенням:

$$K = \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1}. \quad (14.7)$$

Значення кінематичного коефіцієнта, розраховані згідно з (14.4) для опромінюючих іонів  $He^+$ , наведені в табл. 14.1.

Змінюючи енергію падаючих (розсіюваних) іонів та кут розсіювання, за допомогою співвідношень (14.3), (14.4), (14.5) можна визначити масу розсіюючого атома, якщо відомі величини  $E_0$  і  $M_1$ . Ці закономірності покладено в основу методу зворотного розсіювання для визначення елементного складу взірця-мішені.

**Таблиця 14.1.** Кінематичний коефіцієнт пружного розсіювання іонів  $\text{He}^+$  атомами ряду хімічних елементів на кут  $\Theta$

№, п/п	Елемент, $M_2$ , а.о.м.		$\Theta$ , град					
			90	120	140	150	160	170
1	Be	9	0,3846	0,2353	0,1830	0,1667	0,1562	0,1501
2	C	12	0,4999	0,3516	0,2526	0,2773	0,2600	0,2526
3	N	14	0,5553	0,4125	0,3530	0,3331	0,3192	0,3115
4	O	16	0,5998	0,4636	0,4047	0,3818	0,3708	0,3609
5	F	19	0,6520	0,5268	0,4693	0,4498	0,4360	0,4281
6	Al	27	0,7417	0,6385	0,5897	0,5726	0,5602	0,5588
7	Si	28	0,7501	0,6496	0,6019	0,5843	0,5728	0,5659
8	P	31	0,7713	0,6772	0,6321	0,6155	0,6041	0,5972
9	Ti	48	0,8460	0,7780	0,7441	0,7320	0,7221	0,7176
10	Cr	52	0,8572	0,7936	0,7614	0,7498	0,7416	0,7360
11	Fe	56	0,8664	0,8065	0,7763	0,7655	0,7573	0,7523
12	Cu	64	0,8882	0,8283	0,8011	0,7916	0,7838	0,7789
13	Ga	69	0,8915	0,8417	0,8160	0,8105	0,8001	0,7961
14	Ge	73	0,8927	0,8475	0,8229	0,8203	0,8075	0,8034
15	As	75	0,8987	0,8516	0,8297	0,8395	0,8127	0,8087
16	Sr	88	0,9129	0,8721	0,8513	0,8438	0,8379	0,8342
17	Nb	93	0,9172	0,8787	0,8589	0,8529	0,8460	0,8429
18	Pd	106	0,9273	0,8929	0,8753	0,8685	0,8639	0,8615
19	In	115	0,9324	0,9005	0,8845	0,8779	0,8736	0,8710
20	Sb	122	0,9364	0,9060	0,8905	0,8847	0,8804	0,8778
21	Ea	152	0,9487	0,9240	0,9120	0,9064	0,9029	0,9006
22	Yb	173	0,9598	0,9329	0,9215	0,9173	0,9141	0,9123
23	Au	197	0,9602	0,9409	0,9307	0,9270	0,9242	0,9226
24	Bi	209	0,9624	0,9442	0,9346	0,9310	0,9284	0,9271

Якщо до складу взірця входять атоми двох хімічних елементів з масами  $M_i$ ,  $M_j$  і  $M_k$  ( $M_i < M_j$ ), то їхні маси можна визначити за умови, що різниця граничних енергій  $E_i = K_i \cdot E_0$ ,  $E_j = K_j \cdot E_0$  і  $E_k = K_k \cdot E_0$  достатньо велика для її вимірювання за допомогою детектора з енергетичним розділенням  $\delta E_\partial$ :

$$\Delta E_{ij} = (K_j - K_i)E_0 > \delta E_\partial. \quad (14.8)$$

З урахуванням отриманих вище співвідношень можна зробити висновок, що для збільшення  $\Delta E_{ij}$  слід вибирати кути  $\Theta$ , близькі до  $180^\circ$ , та використовувати важчі опромінюючі іони з більшою початковою енергією.

#### 14.2. Переріз розсіювання – основна характеристика ЗРР

Основною характеристикою процесу пружного розсіювання іонів є диференціальний переріз  $d\sigma/d\Omega$ , який визначається відношенням кількості іонів, пружно розсіяних за одиницю часу в одиничний тілесний кут, до потоку падаючих іонів. Величина  $d\sigma/d\Omega$  пропорційна імовірності розсіюван-

ня іонів у заданому тілесному куті та визначається характером взаємодії падаючого іона з атомом мішені. Якщо кути розсіювання великі, тобто коли іон наближається до ядра атома на малу відстань, поле розсіювання є кулонівським, тому диференціальний переріз описується формулою Резерфорда:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{2E \cdot \sin^2\Theta} \right)^2 \cdot \frac{[\cos\Theta + \sqrt{1 - (M_1/M_2 \cdot \sin\Theta)^2}]^2}{\sqrt{1 - (M_1/M_2 \cdot \sin\Theta)^2}}, \quad (14.9)$$

де  $d\Omega = 2\pi \cdot \Theta \cdot d\Theta$  – елемент тілесного кута.

Якщо взірець достатньо тонкий, енергія падаючих іонів фіксована, а детектор реєструє всі іони, розсіяні в межах заданого кута  $\Theta$ , то величина вихідного сигналу пропорційна повному перерізу  $\sigma$ :

$$Y = \sigma(\Theta, E) \cdot D \cdot N_t d\Omega, \quad (14.10)$$

де  $\sigma = \int_{\Omega} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega$ ,  $D$  – повна кількість іонів, які падають на взірець-мішень,  $N_t$  –

шарова концентрація атомів.

Значення  $d\sigma/d\Omega$ , розраховані згідно з (14.9) для комбінації іон гелію + атом мішені при різних кутах розсіювання  $\Theta$ , подані в табл. 14.2.

Згідно з (14.9) диференціальний переріз визначається рядом чинників:

1) переріз розсіювання обернено пропорційний квадрату енергії іонів,

**Таблиця 14.2.** Диференціальний переріз розсіювання іонів  $\text{He}^+$  з енергією 1 МеВ атомами різних хімічних елементів

№, п/п	Елемент	$Z_2$	$\Theta$ , град			
			120	140	150	160
1	Be	4	0,1143	0,075	0,0646	0,0581
2	C	6	0,290	0,1988	0,1744	0,1588
3	N	7	0,4098	0,2849	0,2544	0,2299
4	O	8	0,5480	0,3844	0,3403	0,3122
5	F	9	0,7089	0,5014	0,4455	0,4097
6	Al	13	1,518	1,085	0,9678	0,8930
7	Si	14	1,765	1,262	1,126	1,039
8	Ti	22	4,424	3,182	2,846	2,632
9	Fe	26	6,192	4,457	3,989	3,689
10	Cu	29	7,714	5,555	4,972	4,599
11	Ge	32	9,402	6,774	6,064	5,610
12	Sr	38	13,27	9,566	8,565	7,925
13	Pd	46	19,46	14,03	12,57	11,63
14	Sb	51	23,93	17,26	15,46	14,30
15	Eu	63	36,54	26,35	23,60	21,84
16	Yb	70	45,12	32,54	29,14	26,97
17	Au	79	57,47	41,45	37,13	34,36
18	Bi	83	63,44	45,76	40,99	37,93

тобто вихід зворотно розсіяних іонів (за всіх інших однакових умов) зростає зі зменшенням початкової енергії іонів;

2) переріз розсіювання значно залежить від кута розсіювання, а саме: вихід зворотно розсіяних іонів швидко зменшується зі збільшенням кута  $\Theta$ ;

3) переріз розсіювання залежить тільки від полярного кута розсіювання та не залежить від азимутального кута  $\phi$ . Це дозволяє розміщувати детектор у будь-якій площині, в якій поширюється падаючий пучок іонів.

### 14.3. Процес гальмування іонів у взірці-мішені

Коли падаючий іон починає рух у твердому тілі, то він взаємодіє окремо як з атомами, так і з електронами матеріалу мішені, внаслідок чого його енергія поступово зменшується. Відповідно до цього, розрізняють два механізми енергетичних втрат:

– ядерні (пружні) співударі, під час яких енергія іона передається ядрам атомів взірця;

– електронні (непружні) співударі, в результаті яких відбувається іонізація та збудження електронних оболонок атомів мішені.

Відносний внесок цих механізмів у загальні енергетичні втрати залежить від енергії та атомного номера падаючого іона: у випадку малих енергій  $E_0$  та великих  $Z_1$  переважає ядерне гальмування, тоді як для великих  $E_0$  і малих  $Z_1$  – електронне.

Основною характеристикою гальмування є переріз  $\epsilon(E)$ , що являє собою питомі втрати енергії на одиницю площі взірця в перерахунку на один атом, одиниця вимірювання якого  $\text{eV}/\text{ат}\cdot\text{см}^{-2}$ . Гальмівна здатність матеріалу  $S(E)$ , в свою чергу, характеризується середніми питомими втратами енергії іонів і визначається через переріз гальмування:

$$S(E) = \epsilon(E) \cdot N = S_{\text{яд}}(E) + S_{\text{ел}}(E). \quad (14.11)$$

Для типових значень енергії іонів, які використовують у спектрометрії ЗРР ( $\sim 1$  MeV),  $S(E)_{\text{яд}} \ll S_{\text{ел}}(E)$ . Електронна гальмівна здатність у випадку відносно невеликих енергій іонів розраховується за відомою формулою Ліндхарда:

$$S_{\text{ел}}(\epsilon) = k\epsilon^{1/2}, \quad (14.12)$$

де,  $k = 0,09793 \cdot \frac{Z_1^{1/2} Z_2^{1/2}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/4}} \cdot \frac{M_1 + M_2}{M_1^{3/2} + M_2^{1/2}} \xi$ , ( $\xi = 1 \div 2$  та пропорційна

$$Z_1^{1/6}, \text{ якщо } v < v_0 Z_1^{2/3}, \quad \epsilon = \frac{a_{\text{т.ф.}} M_2 E}{Z_1 Z_2 e^2 (M_1 + M_2)}, \quad a_{\text{т.ф.}} = \frac{0,88 \cdot a_0}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}}$$

( $a_{\text{т.ф.}}$  – довжина екранування Томаса-Фермі,  $a_0$  – радіус Бора).

Електронне гальмування переважає над ядерним вже у випадку  $\epsilon > 3$  і в достатньо широкому інтервалі швидкостей пропорційне швидкості іона. Зі збільшенням енергії іона гальмівна здатність сягає максимуму, а далі зменшується пропорційно  $\epsilon^{-1}$ . Для іонів гелію цей максимум розміщується при енергіях  $0,4 \div 1,2$  MeV.

У випадку високої енергії первинного іона, коли його швидкість перевищує швидкість орбітальних електронів, гальмівна здатність може бути розрахована відповідно до формули Бете-Блоха:

$$S_{\text{ел}}(E) = \frac{4\pi \cdot Z_1^2 e^4}{m v^2} \cdot N \cdot Z_2 \cdot \ln \frac{2m v^2}{\bar{I}}, \quad (14.13)$$

де  $\bar{I}$  – середній потенціал збудження атомів взірця, а  $\ln \bar{I} = \ln \left( \frac{\sum_{i=1}^n N_i Z_i I_i}{\sum_{i=1}^n N_i Z_i} \right)$ .

Залежність гальмівної здатності кремнію від енергії іонів гелію демонструє рис. 14.4.

Глибина проникнення у взірці-мішень залежить від енергії іонів та визначається таким співвідношенням:

$$x = \int_{E_0}^E \frac{dE}{S(E)}. \quad (14.14)$$

Для практичного обрахунку перерізу гальмування використовують формулу, запропоновану Ц. Вареласом:

$$\varepsilon^{-1} = \varepsilon_{\text{н}}^{-1} + \varepsilon_{\text{в}}^{-1}, \quad (14.15)$$

де  $\varepsilon_{\text{н}}$ ,  $\varepsilon_{\text{в}}$  – переріз гальмування для низької та високої енергії іонів відповідно. Перерізи гальмування  $\varepsilon_{\text{н}}$ ,  $\varepsilon_{\text{в}}$  розраховують згідно з:

$$\varepsilon_{\text{н}} = A_1 E_0^2; \quad \varepsilon_{\text{в}} = \frac{A_3}{E_0} \ln[1 + (A_4/E_0) + (A_5/E_0)], \quad (14.16)$$

де  $E_0$  – вимірюється в MeV, а  $\varepsilon$  – в  $\text{eV}/10^{15} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-2}$ . Для іонів гелію з початковими швидкостями та енергіями, які найчастіше використовують у спектрометрії ЗРР  $0,4 \text{ MeV} \leq E_0 \leq 3 \text{ MeV}$ . Коефіцієнти  $A_1 \div A_5$  для ряду одноатомних матеріалів зведені в табл. 14.3.

#### 14.4. Залежність глибини розсіювання іонів у взірці-мішені від їхньої енергії

Якщо відома гальмівна здатність розсіюючого матеріалу мішені, то енергія іона на глибині  $x$  у взірці-мішені:

$$E(x) = E_0 - \int_0^x S(E) dx. \quad (14.17)$$

У цьому виразі слід замінити залежність гальмівної здатності від енергії іона на її залежність від глибини проникнення цього іона. Така заміна здійснюється відповідно до формули

$$dx = dE/S(E). \quad (14.18)$$

Для малих глибин взірця гальмівна здатність змінюється незначним чином,

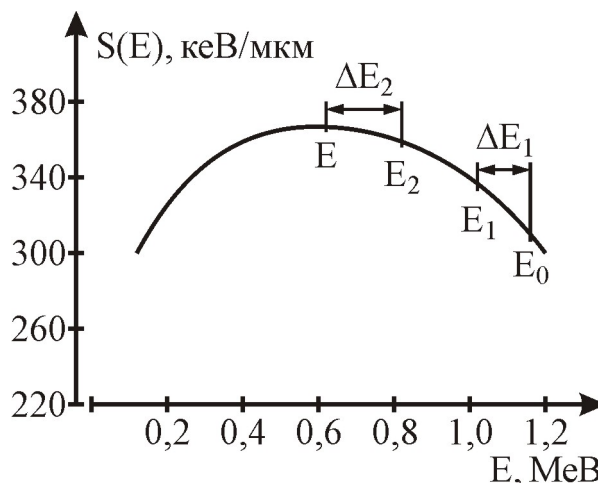


Рис. 14.4. Залежність гальмівної здатності кремнію від енергії іонів  $\text{He}^+$

**Таблиця 14.3.** Коефіцієнти  $A_1 \div A_5$  для обчислення перерізів гальмування іонів гелію

№, п/п	Взірець	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$
1	Be	2,206	0,510	15,32	0,25	8,995
2	C	4,232	0,3877	22,99	15,0	7,993
3	O	1,766	0,5261	37,11	15,24	2,804
4	F	1,533	0,531	40,44	18,41	2,718
5	Al	2,5	0,625	45,7	0,1	4,359
6	Si	2,1	0,65	19,34	1,788	4,133
7	P	1,729	0,6562	53,41	2,405	3,845
8	Ti	4,71	0,5087	65,28	8,806	5,948
9	Cr	6,57	0,4322	84,76	15,53	2,779
10	Fe	5,013	0,4707	85,58	16,55	3,211
11	Ni	4,652	0,4571	80,73	22,0	4,952
12	Cu	3,114	0,5236	76,67	7,62	6,385
13	Ga	3,114	0,5336	76,67	7,62	8,514
14	Ge	5,746	0,4662	79,24	1,185	7,993
15	As	2,792	0,6346	106,1	0,2986	2,331
16	Pd	5,8	0,49	147,2	6,903	1,289
17	Ag	5,6	0,49	150,0	10,0	2,844
18	In	3,6	0,62	105,8	0,1692	6,026
19	Sb	3,97	0,6459	131,8	0,2233	2,723
20	Ta	7,495	0,4523	251,4	3,433	0,8619
21	Pt	4,68	0,5247	244,7	2,749	0,8962
22	Au	3,223	0,5883	292,7	2,954	1,05

тому її можна вважати сталою та рівною  $S(E_0)$ . Тоді втрати енергії іона, який проникає на глибину  $x$ , описуються виразом:

$$\Delta E_1 = x \cdot S(E_0) / \cos \varphi_1. \quad (14.19)$$

Відповідно до цього, енергія іона на глибині  $x$  визначається, як

$$E_1 = x \cdot S(E_0) / \cos \varphi_1. \quad (14.20)$$

На глибині  $x$  взірця-мішені іон з енергією  $E_1$  зазнає пружного розсіювання атомом масою  $M_2$  на кут  $\Theta$ , внаслідок чого енергія іона становитиме  $E_2 = KE_1$ . Тоді енергетичні втрати іона під час його руху з глибини  $x$  до поверхні взірця становитимуть

$$\Delta E_2 = S(KE_0) \cdot x / \cos \varphi_1. \quad (14.21)$$

Величини втрат  $\Delta E_1$  і  $\Delta E_2$  для двох значень початкової енергії іона можна визначити за допомогою рис. 14.4.

Енергія іона, який покидає взірець, описується виразом

$$E = KE_1 - S(KE_0) \cdot x / \cos \varphi_2. \quad (14.22)$$

Різниця енергії іонів, які зазнають зворотного розсіювання на поверхні та на

глибині  $x$  взірця-мішені, визначає енергетичну ширину спектра і визначається таким виразом:

$$\Delta E(x) = KE_0 - E(x) = [S] \cdot x, \quad (14.23)$$

де  $[S] = KS(E_0)/\cos\varphi_1 + S(KE_0)/\cos\varphi_2$  – параметр енергетичних втрат у процесі зворотного розсіювання. Аналогічно можна дати визначення параметру перерізу гальмування іонів:

$$[S] = \frac{K \cdot \varepsilon(E_0)}{\cos\varphi_1} + \frac{\varepsilon(KE_0)}{\cos\varphi_2}. \quad (14.24)$$

Перехід від енергії розсіяних іонів до глибини їх розсіювання у взірці-мішені здійснюється за допомогою виразу

$$E(x) = K \cdot [E_0 - \int_0^{x/\cos\varphi_1} S(E)dl] - \int_0^{x/\cos\varphi_2} S(E)dl. \quad (14.25)$$

Перший та другий інтеграли в цьому виразі описують енергетичні втрати іона під час його проникнення у взірець і, навпаки, під час його виходу із взірця. Таким чином, енергія зворотно розсіяних іонів залежить від двох параметрів: маси розсіюючого атома та глибини його залягання.

#### 14.5. Теоретичні моделі зворотного розсіювання іонів

Для опису спектрів зворотного розсіювання іонів використовують ряд теоретичних моделей. Згідно з ними, вихід зворотно розсіяних іонів із шару товщиною  $dx$ , розташованого на глибині  $x$  взірця-мішені, який складається з атомів одного сорту ( $i$ ), у разі нормального падіння первинного пучка, описується виразом

$$Y_i(x) = D \cdot d\Omega \cdot C_i \cdot \sigma_i(\Theta, x) \cdot \delta E/[S]_i, \quad (14.26)$$

де  $Y_i(x)$  – вихід іонів, розсіяних атомами  $i$ -го сорту з глибини  $x$  взірця-мішені;  $C_i$  – густина атомів  $i$ -го сорту у взірці;  $\sigma_i(\Theta, x)$  – переріз розсіювання іонів атомами  $i$ -го сорту на кут  $\Theta$  для енергій, що відповідають глибині  $x$ .

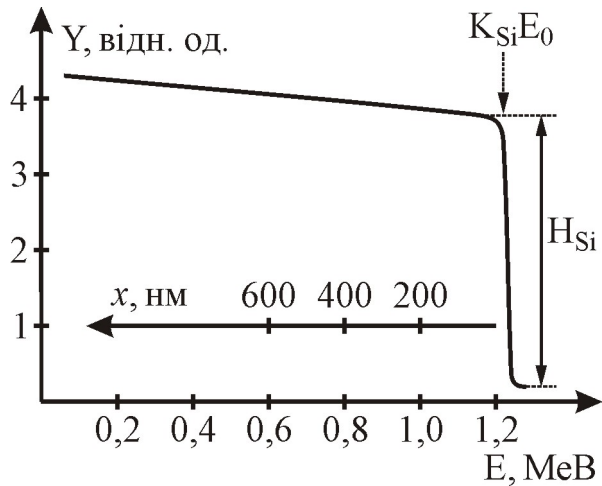
Форма енергетичного спектру зворотно розсіяних іонів визначається параметрами, які характеризують пружне розсіювання, енергетичними втратами іонів під час їхнього переміщення у взірці-мішені та залежністю перерізу розсіювання від енергії іонів.

Як приклад, розглянемо енергетичний спектр іонів  $He^+$  з початковою енергією 2 MeV, розсіяних у товстому взірці-мішені Si, який показано на рис. 14.5. З рисунка видно, що спектр різко спадає, якщо енергія становить граничну величину  $K_{Si}E_0$ , яка відповідає розсіюванню іонів  $He^+$  на поверхневих атомах Si. Зі зменшенням енергії іонів вихід розсіювання плавно зростає. Нульову енергію мають іони, що зазнали розсіювання на деякій максимальній глибині взірця  $x_{max}$ .

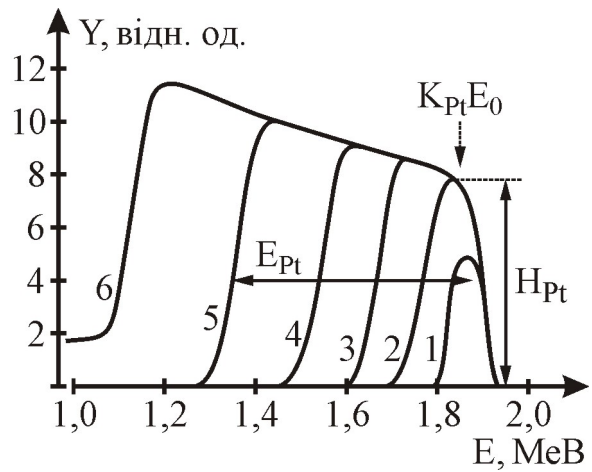
У рамках моделі одноразового розсіювання повна кількість іонів, розсіяних атомами тонкої плівки на кут  $\Theta$ , розраховується згідно з формулою:

$$A = D \cdot N \cdot t \cdot \sigma(\Theta, E_0) \cdot d\Omega, \quad (14.27)$$

де  $A$  – повна кількість атомів, які дають внесок у пік, що відповідає



**Рис. 14.5.** Спектр зворотно розсіяних іонів  $\text{He}^+$  в кремнії ( $E_0 = 2 \text{ MeV}$ ,  $\Theta = 170^\circ$ )



**Рис. 14.6.** Спектр зворотно розсіяних іонів  $\text{He}^+$  в платиновій плівці, товщиною ( $y$  нм): 1) 12,5; 2) 50; 3) 100; 4) 200; 5) 300; 6) 400; ( $E_0 = 2 \text{ MeV}$ ,  $\Theta = 170^\circ$ )

розсіюючим атомам у спектрі зворотного розсіювання;  $\sigma_i(\Theta, E_0)$  – переріз зворотного розсіювання, розрахований для енергії  $E_0$  та кута  $\Theta$ ;  $t$  – товщина плівки. Цей вираз справджується для достатньо тонких шарів ( $t \ll N_\sigma$ ), таких, що окремі атоми не заступають один одного, а зменшення інтенсивності первинного пучка після проходження через такий шар незначне.

Рис. 14.6 демонструє подібний спектр зворотного розсіювання іонів  $\text{He}^+$  з енергією 2 MeV для плівок платини різної товщини, нанесених на кремнієву підкладку. Із спектра видно, що для тонких плівок (криві 1, 2) спектр атомів платини являє собою пік, який розташовується при граничній енергії  $K_{\text{Pt}}E_0$ . Зі збільшенням товщини енергетична ширина піка зростає, а лівий край спектра атомів платини зміщується в бік правого краю суцільного спектра атомів Si (див. рис. 14.5).

Якщо товщини взірця достатньо для утворення сходинки в спектрі, то її висоту можна визначити, підставивши у вираз (14.27) замість товщини  $t$  товщину розсіюючого шару  $\Delta x$ , що відповідає енергетичній ширині каналу аналізатора:

$$H = D \cdot N \cdot \sigma(\Theta, E_0) \cdot d\Omega \cdot \Delta x, \quad (14.28)$$

де  $\Delta x = \delta E / [S]$  – мінімальна товщина розсіюючого шару, який забезпечує спектр зворотно розсіяних іонів. Наявність прямопропорційної залежності між величинами  $A$ ,  $H$ ,  $D$ ,  $\sigma(\Theta, E_0)$  та  $d\Omega$  дозволяє визначати товщини плівок та концентрації атомів у взірці-мішені за результатами простого вимірювання площі тіла або висоти сходинки в спектрі.

Із цього для спектра зворотного розсіювання іонів отримуємо:

$$Y_i(E) = D \cdot d\Omega \cdot C_i \cdot \sigma_i(\Theta, E_1) \cdot dE_1/dE \cdot S(E), \quad (14.29)$$

де  $dE_1/dE = S(E_1) \cdot S(K_i E_1) / \{S(E) \cdot [k \cdot S(K_i E_1) + K_i S(E_1)]\}$ . При цьому зв'язок між енергіями  $E_1$  та  $E$  визначається з умови  $k \cdot x_1 = x_2$  ( $x_1$  і  $x_2$  – шлях пройдений



іоном у взірці до та після розсіювання) і записується у вигляді:

$$k \int_E^{E_0} \frac{dE}{S(E)} = \int_E^{KE_1} \frac{dE}{S(E)}. \quad (14.30)$$

Для багатокомпонентного взірця, що складається з атомів різних сортів, спектр зворотного розсіювання набуває вигляду:

$$Y_i(E) = D \cdot d\Omega \sum_{i=1}^n C_i \cdot \sigma_i(\Theta, E_{1,i}) \cdot \frac{S(K_i, E_{1,i}) \cdot I \cdot (K_i E_0 - E)}{S(E) \cdot [k \cdot S(K_i, E_{1,i}) + K_i S(E_1)]}, \quad (14.31)$$

де  $n$  – кількість сортів (типів) атомів, які входять до складу взірця-мішені;  $\sigma(\Theta, E_{1,i})$  – переріз розсіювання іонів атомами  $i$ -го сорту на кут  $\Theta$ ;  $E_{1,i}$  – енергія іонів перед розсіюванням на атомах  $i$ -го сорту;  $I = 1$ , якщо  $E \geq 0$  та  $I = 0$ , якщо  $E < 0$ , що відображає зв'язок між енергіями  $E_{1,i}$  і  $E$  згідно з (14.30).

Форма енергетичного спектру зворотно розсіяних іонів залежить від багатьох чинників, в тому числі від хімічного складу та структури взірця-мішені. Тому всі взірці та відповідні їм спектри можна розділити на 4 групи:

1) Тонкоплівкові взірці з рівномірним розподілом атомів за товщиною. Взірцем може бути поодинокі плівка або набір плівок різного складу. Відповідні їм спектри містять одиничний пік або декілька піків, які належать різним хімічним елементам (рис. 14.7, а). Якщо маси атомів, що входять до складу плівок, не сильно відрізняються між собою або плівки недостатньо тонкі, то відповідні їм окремі піки накладаються один на одного, що призводить до складної форми результуючого спектру (рис. 14.7, б).

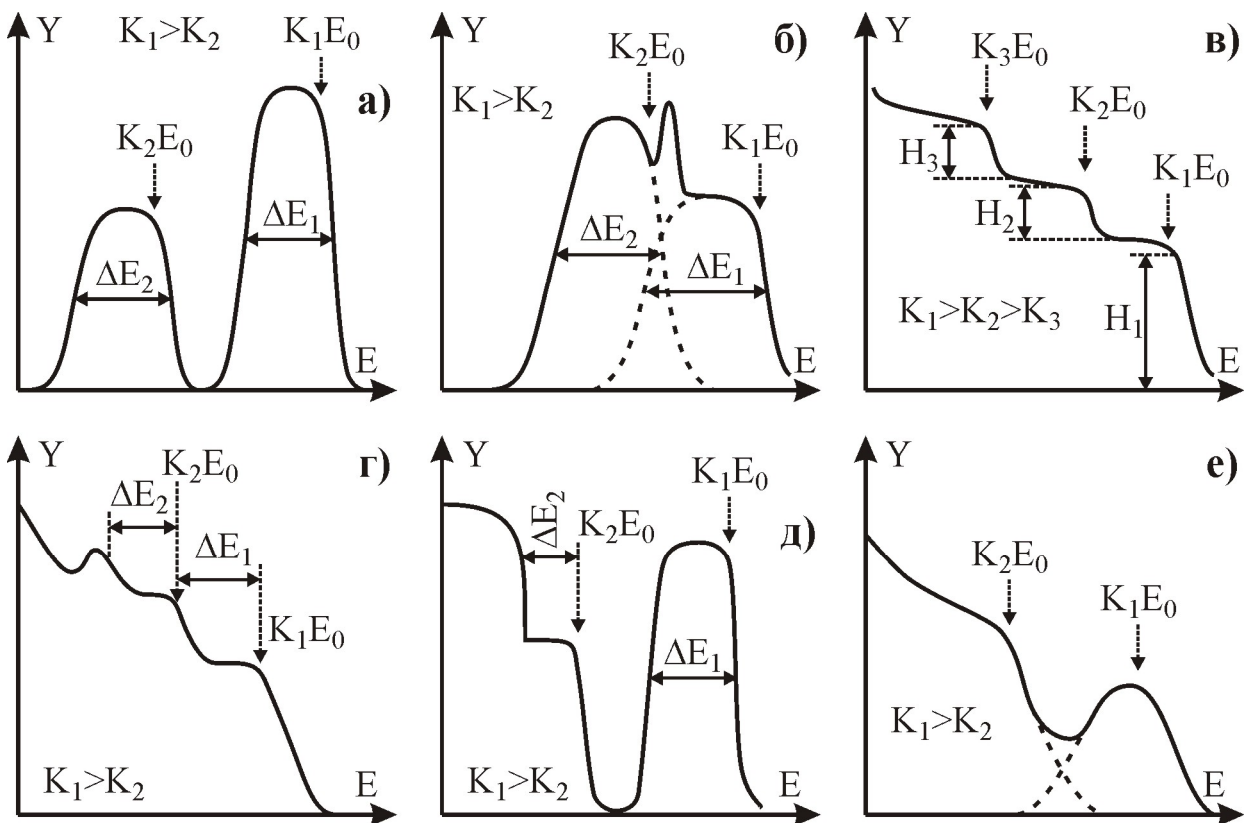


Рис. 14.7. Основні типи спектрів зворотного розсіювання швидких іонів

2) Товсті взірці-мішені, до складу яких входять атоми одного або декількох хімічних елементів, рівномірно розподілених за товщиною. В цьому разі спектр таких взірців є суцільним і містить одну або декілька (відповідно до кількості компонент) сходинок (рис. 14.7, в). Висота кожної сходинки залежить від порядкового номера та концентрації атомів відповідного елемента.

3) Взірці-мішені на товстій підкладці, на поверхні якої сформовано оксидні шари або плівки різного складу з рівномірним розподілом атомів за товщиною. Спектр таких взірців складається із суцільного спектра атомів підкладки та окремих піків, що належать атомам плівки. Якщо маса атомів плівки менша від маси атомів підкладки, то піки, які відповідають атомам плівки, накладаються на спектр атомів підкладки (рис. 14.7, г). Якщо ж маса атомів плівки більша, ніж маса атомів підкладки, то піки, що відповідають атомам плівки, не накладаються на спектр підкладки, а розташовуються в інтервалі вищих енергій (рис. 14.7, д).

4) Взірці, склад яких змінюється з глибиною. В цю групу входять товсті взірці, які містять профілі атомів домішки і тонкоплівкові структури після іонної імплантації та термічного відпалу. Спектр таких взірців (рис. 14.7, е) практично не відрізняється від спектрів перших трьох груп. Однак, якщо дешифрування спектрів для взірців перших трьох груп не становить суттєвої проблеми, оскільки в цьому разі гальмівна здатність іонів відома, то для спектрів взірців четвертої групи слід враховувати, що гальмівна здатність іонів невідома та змінюється відповідно до складу (з глибиною). Для дешифрування таких спектрів необхідно застосовувати обчислювальні програмні засоби ПК.

#### **14.6. Опис устаткування та основні характеристики методу ЗРР**

Метод ЗРР, як вже було зазначено вище, полягає в реєструванні енергетичних спектрів заряджених частинок, розсіяних атомами взірця-мішені під кутами, близькими до  $180^\circ$  відносно напряму падаючого пучка. Процес розсіювання зумовлений електростатичним кулонівським відштовхуванням між попередньо прискореною позитивно зарядженою частинкою та ядрами елементів, що входять до складу мішені. Зазвичай в якості таких частинок використовують протони, іони гелію або важчі іони вуглецю чи азоту з енергіями  $0,5 \div 3$  MeV на кулон, які прискорюють за допомогою електростатичних генераторів. Такий тип прискорювачів забезпечує високу моноенергетичність частинок прискореного пучка, необхідну для досягнення високої роздільної здатності за глибиною, а також можливість регулювання енергії частинок у широкому діапазоні. Крім того, аналогічні параметри пучка може забезпечити малогабаритний циклотрон, наприклад МГЦ-20, до складу якого входить магнітний сепаратор. Відносна величина енергетичної дисперсії частинок пучка після магнітного аналізатора не перевищує 0,1%. Циклотрон МГЦ-20 забезпечує прискорення протонів, іонів гелію-3, гелію-4 у широкому енергетичному діапазоні  $(5 \div 20) Z^2/A$  MeV, де  $Z$  – заряд іона;  $A$  – його атомна маса. Максимальне значення струму іонного пучка після сепаратора становить від 25 до 50 мкА. Цим циклотроном також приско-

рюють однозарядні іони гелію-4 з використанням третьої гармоніки високо-частотної прискорюючої напруги в інтервалі енергій  $1,3 \div 5,0$  MeV.

Серед переваг методу ЗРР слід відзначити насамперед те, що він належить до неруйнівних аналітичних методів кількісного аналізу, який не потребує жодних еталонів, наприклад, еталонів стандартного складу.

До основних характеристик методу належать такі:

1) роздільна здатність за глибиною становить  $5 \div 10$  нм, якщо енергетична роздільна здатність детектора частинок не гірша 15 кеВ для іонів гелію-4 з енергією  $3 \div 5$  MeV;

2) застосування прецизійних детекторів із рекордною роздільною здатністю за енергією 8 кеВ поліпшує роздільну здатність за глибиною до  $1 \div 5$  нм та забезпечує аналіз взірця-мішені, що містить елементи з близьким за величиною зарядом ядра  $Z$ : In-Sb, Ga-As, Y-Sr, Co-Mn тощо;

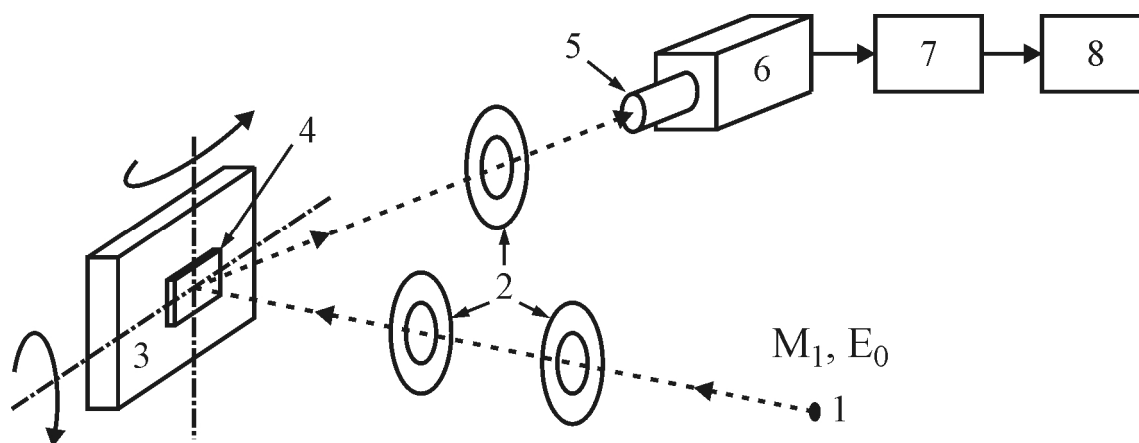
3) просторова роздільна здатність (за площею взірця) визначається перерізом пучка і становить  $\approx 1$  мм. Спеціальні іонно-оптичні системи можуть забезпечити фокусування пучка діаметром  $3 \div 8$  мкм;

4) вибірковість, яка характеризується мінімальною різницею атомних мас елементів, що можуть бути піддані одночасному аналізу. Ця характеристика залежить від електричної роздільної здатності спектрометра, маси прискореної частинки, її енергії та маси ядра мішені. У випадку використання іонів гелію-4 з енергією  $3 \div 5$  MeV та роздільною здатністю 15 кеВ метод дозволяє розрізнити сусідні (за масою) елементи до Cu включно;

5) глибина аналізованого шару залежить від енергії падаючих частинок, їх типу, складу матриці-взірця і становить від 0,1 до 5 мкм;

6) відносна точність визначення складу сягає 10%, однак може бути підвищена до рівня  $1 \div 3\%$ .

Структурну схему методу ЗРР демонструє рис. 14.8.



**Рис. 14.8.** Схема методу ЗРР: 1) падаючий пучок; 2) діафрагми; 3) тримач взірця-мішені; 4) взірець-мішень; 5) детектор; 6) попередній підсилювач; 7) підсилювач потужності; 8) амплітудний аналізатор імпульсів

Устаткування, яке застосовують для реалізації методу ЗРР, повинно задовільняти ряд вимог: 1) первинний пучок повинен складатися з одного типу іонів з однаковою масою  $M_1$  і енергією  $E_0$ ; 2) всі іони повинні падати на взірець-мішень під одним і тим же кутом до його поверхні; 3) у процесі реєстрування спектру слід контролювати кількість іонів, які падають на взірець; 4) реєстрування спектру ЗРР повинно здійснюватися з високою роздільною здатністю, для чого необхідно забезпечити високу точність вимірювання кутів падіння первинного пучка на взірець та виходу розсіяних іонів, а також об'ємного (тілесного) кута детектора.

До складу різноманітних лабораторних устаткувань методу ЗРР обов'язково повинні входити такі основні вузли: 1) джерело швидких іонів заданої енергії; 2) система колімації для формування пучка іонів з надзвичайно низьким кутовим розходженням; 3) надійна вакуумна система; 4) експериментальна камера для розміщення взірця-мішені; 5) спектрометр іонів.

В якості сучасних джерел швидких іонів використовують різноманітні прискорювачі заряджених частинок. У типовому для методу ЗРР енергетичному інтервалі  $0,5 \div 3$  МеВ найчастіше використовують електростатичний генератор. Для отримання залежності концентрації атомів різноманітних хімічних елементів від глибини залягання у взірці-мішені, а також з метою співставлення між собою результатів вимірювань, необхідно знати енергію та енергетичну дисперсію іонів первинного пучка. З цією метою здійснюють калібрування енергетичної шкали прискорювача за допомогою типових резонансних ядерних реакцій (табл. 14.4).

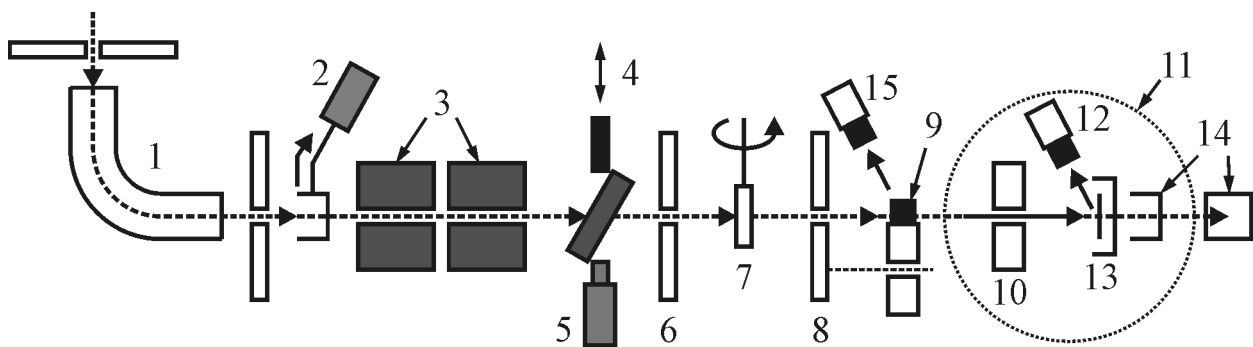
**Таблиця 14.4.** Ядерні реакції, які використовують для калібрування енергетичної шкали прискорювача іонів

№, п/п	Тип реакції	Резонансна енергія, кеВ	Ширина резонансу, кеВ
1	$^{11}\text{B}(p, \gamma)^{12}\text{C}$	$163,1 \pm 0,4$	$6,3 \pm 0,1$
2	$^{19}\text{F}(p, \alpha, \gamma)^{16}\text{O}$	$340,5 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,4$
3	$^7\text{Li}(p, \gamma)^8\text{Be}$	$441,2 \pm 0,3$	$12,2 \pm 0,5$
4	$^{19}\text{F}(p, \alpha, \gamma)^{16}\text{O}$	$872,5 \pm 0,4$	$4,7 \pm 0,3$
5	$^{27}\text{Al}(p, \gamma)^{28}\text{Si}$	$992 \pm 0,5$	$0,08 \pm 0,04$
6	$^{27}\text{Al}(p, \alpha, \gamma)^{24}\text{Mg}$	$1679,6 \pm 0,1$	$0,15 \pm 0,03$

Під час калібрування вимірюється величина виходу  $\gamma$ -квантів відповідної ядерної реакції. Найчастіше використовують реакції на атомних ядрах  $^{27}\text{Al}$  і  $^{19}\text{F}$  в товстих взірцях алюмінію та флюориту ( $\text{CaF}_2$ ).

Розглянемо особливості устаткування для реалізації методу ЗРР. Типова схема дослідження взаємодії швидких іонів із твердотілими взірцями-мішенями та проведення аналізу їхнього елементного складу і структури методом ЗРР показана на рис. 14.9. Вона багато в чому подібна до устаткування іонного легування.

У цій схемі джерелом протонів та іонів гелію-4 є електростатичний



**Рис. 14.9.** Структура устаткування для дослідження методом ЗРР: 1) магнітний аналізатор; 2, 7) прилади для спостереження та вимірювання струму пучка; 3) квадрупольні лінзи; 4) рухоме дзеркало; 5) квантовий генератор; 6, 8, 10) діафрагми; 9) монітор пучка; 11) експериментальна камера; 12) детектор; 13) тримач взірця-мішені (гоніометр); 14) циліндр Фарадея з інтегратором струму; 15) напівпровідниковий лічильник

генератор ЕГ-2,5. Пучок іонів з прискорювача проходить через магнітний сепаратор (1), систему спостереження пучка та вимірювання його параметрів (2, 7), фокусується магнітними квадрупольними лінзами (3) і через систему діафрагм (6, 8, 10) насамперед попадає в камеру монітора (9), а далі в експериментальну камеру (11) на взірець-мішень (13). Енергію іонів можна плавно змінювати від 0,5 до 3 МеВ. Діаметр падаючого пучка на взірці-мішені залежить від діаметра діафрагми і може змінюватися в межах від 0,01 до 3 мм. Струм пучка регулюють у діапазоні  $0,1 \div 30$  нА. Мінімальне кутове розходження падаючого пучка становить  $0,005^\circ$ . Енергетична дисперсія іонів первинного пучка не перевищує 2,5 кеВ.

Перед першою діафрагмою на шляху іонного пучка встановлено квантовий генератор (5) ЛГ-57 (або подібний) та рухоме дзеркало (4), розташоване під кутом  $45^\circ$  до напрямку поширення світлового променя лазера. З їх допомогою здійснюється перпендикулярне (нормальне) орієнтування напрямку пучка іонів до поверхні взірця та визначається точка фокусування цього іонного пучка на взірці-мішені. Вакуум в об'ємі іонопроводу та експериментальної камери формується форвакуумними помпами 2НВР-5Д та магніторозрядними помпами НМД-0,16, які забезпечують робочий тиск  $10^{-6}$  мм.рт.ст. Для контролю та вимірювання струму іонного пучка в камері використовується кварцова пластина і циліндр Фарадея.

Охолодження напівпровідникових детекторів та взірців до температури 100 К здійснюється за допомогою рідкого азоту; для цього азотний кріостат з'єднаний з тримачем взірців і детектором гнучким мідним холодопроводом.

Основним вимірювальним приладом є детектор розсіяних іонів. В якості таких детекторів застосовують поверхнево-бар'єрні кремнієві лічильники. Аналіз енергії розсіяних іонів здійснюється за допомогою електрометричного тракту (рис. 14.8), який складається з попереднього підсилювача, основного підсилювача потужності та багатоканального амплітудного аналізатора імпульсів. Електрометричні тракти зазвичай комплектуються такими прила-

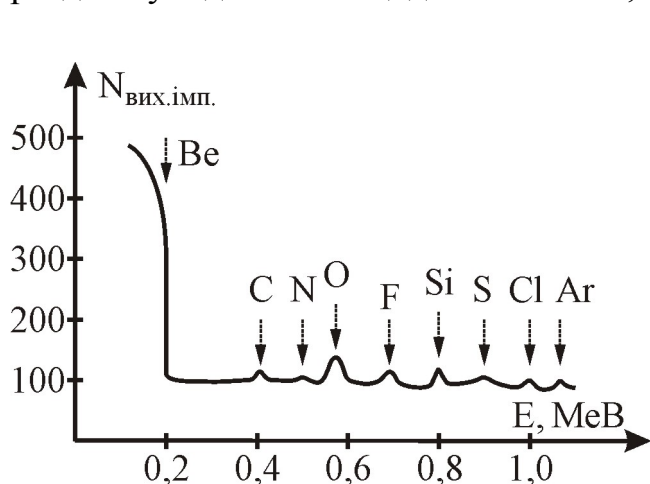
дами: спектрометр заряджених частинок СЕА-0,1, кремнієві лічильники ДКПсд, попередній підсилювач БУС-2-96, вихідний підсилювач СЕС-13, аналізатори імпульсів за амплітудою АИ-1024-95. Результати вимірювання опрацьовують за допомогою ПК. Енергетичне розділення спектрометра  $\delta E_c$  становить  $7 \div 10$  кеВ. Кут між детектором та напрямом падаючого пучка може змінюватися в широких межах з кроком  $1^\circ$ . Охолодження поверхнево-бар'єрних лічильників і вхідного каскаду попереднього підсилювача дозволяє підвищити роздільну здатність детектора для іонів гелію до  $5 \div 7$  кеВ.

Контроль іонного пучка здійснюють реєструванням кількості частинок, розсіяних від двокомпонентної мішені, яка періодично перекриває пучок за допомогою обтюратора, встановленого в камері монітора. На обтюраторі закріплено два сектори з вугільних пластин з напиленим шаром золота ( $5 \cdot 10^{-3}$  мг/см<sup>2</sup>). В камері монітора встановлено напівпровідниковий лічильник для реєстрування іонів, розсіяних обтюратором на кут  $150^\circ$ . Імпульси цього детектора після підсилення потрапляють в інтегральний дискримінатор, за допомогою якого та циліндра Фарадея контролюється відповідність між типом імпульсів та кількістю частинок, які попадають на взірець.

#### 14.7. Аналіз поверхні та товщини субмікронних шарів структур ВІС із застосуванням пучків швидких іонів гелію-4

Оскільки метод ЗРР дає можливість визначати наявність елементів та їх розподіл за глибиною взірця-мішені, то такий метод можна справедливо вважати видом мікроскопії для дослідження елементного складу плівок субмікронних структур ВІС. Як приклад, розглянемо спектри ЗРР металевих плівок берилію (рис. 14.10), платини, паладію та титану (рис. 14.11) на поверхні кремнію. Вертикальні стрілки на цих рисунках вказують на граничне положення енергії  $KE_0$  матеріалу плівок та слідів домішок, які є в плівці берилію чи підкладці кремнію.

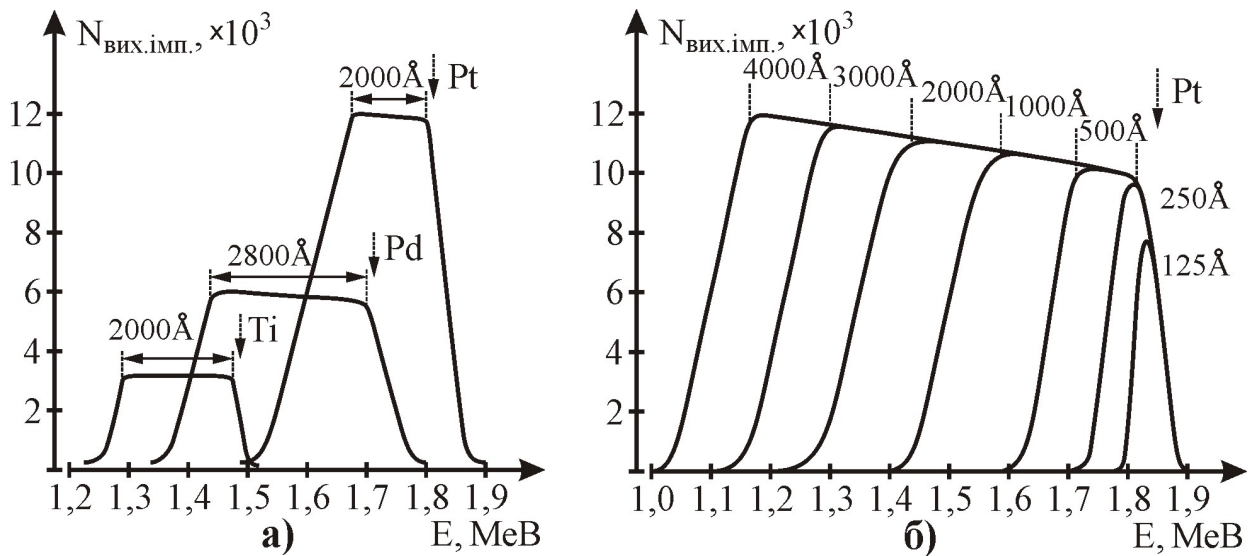
Із рис. 14.10 і 14.11 видно, що метод ЗРР забезпечує достатньо високу роздільну здатність щодо елементів, які відрізняються атомною масою:



**Рис. 14.10.** Енергетичний спектр іонів  $^4\text{He}^+$  (1,4 МеВ), зворотно розсіяних від плівки Ве

$M_{\text{Pt}} = 195$ ,  $M_{\text{Pd}} = 106$ ,  $M_{\text{Ti}} = 48$ ,  $M_{\text{O}} = 16$ ,  $M_{\text{N}} = 14$ ,  $M_{\text{C}} = 12$ . Це означає, що за експериментальними значеннями енергетичної товщини шару чи плівки можна в явному вигляді отримати значення їхніх лінійних товщин (в мкм). При цьому значення товщини шару, отримане за допомогою методу ЗРР, є об'єктивним, оскільки воно визначається з умови, що густина досліджуваного шару відповідає густині монолітного матеріалу. Тому метод ЗРР дозволяє визначати ефективну товщину плівки та

уникати помилок і невизначеностей, пов'язаних із неоднорідністю плівки, а також вказує на глибину залягання вибраного елемента.



**Рис. 14.11.** Енергетичний спектр іонів  ${}^4\text{He}^+$  (20 MeV), зворотно розсіяних від шарів: а) паладію товщиною 2800 Å, титану та платини товщиною 2000 Å; б) платини товщиною 125, 250, 500, 1000, 2000, 3000 та 4000 Å, напилених на підкладки кремнію

#### 14.8. Аналіз складу топологічного шару субмікронних структур ВІС

Достатньо часто в процесі розроблення чи виготовлення субмікронних структур ВІС необхідна інформація щодо вмісту певних домішкових елементів у вибраному топологічному шарі, тобто  $N_{\text{дм}}t$ . Таку інформацію можна отримати обчисленням (інтегруванням) площі  $A_{\text{дм}}$  під піком на спектрах ЗРР:

$$A_{\text{дм}} = n_a \Omega(\sigma) N_{\text{дм}} t, \quad (14.32)$$

де  $n_a$  – кількість аналізованих частинок;  $\sigma$  – диференціальний переріз розсіювання;  $\Omega$  – кут детектора;  $N_{\text{дм}}$  – концентрація домішки;  $t$  – товщина шару.

Для визначення абсолютних значень  $N_{\text{дм}}t$  слід здійснити калібрування геометрії детектора та натікання струму аналізованих частинок. Точність, яка може бути досягнута при цьому, сягає  $1 \div 3\%$ . Зокрема розрахунок у такий спосіб складу домішок у плівці берилію (рис. 14.10) показав наявність у ній приблизно  $3,1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  кисню та  $4,9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  вуглецю.

У випадку товстіших мішеней висота плато сигналу на енергетичних спектрах ЗРР досить легко розділяється. Значення сигналу (висоти) виходу  $N_m$  в каналі визначається кількістю центрів розсіювання в шарі матриці та товщиною шару  $\Delta t'$ , яка зв'язана з енергетичною шириною каналу аналізатора  $\delta E$  (типове значення  $2 \div 5 \text{ кеВ}$ ) співвідношенням:

$$\delta E = [\bar{S}] \Delta t', \quad (14.33)$$

де  $[\bar{S}]$  – параметр, який враховує втрати енергії під час зворотно розсію-

вання та залежить від кінематичного чинника пружного розсіювання іонів на атомах мішені, а також від енергетичних втрат на одиницю шляху  $dE/dt$ :

$$[\bar{S}] = K_m \left. \frac{dE}{dt} \right|_{\text{вихід}} + \frac{1}{|\cos \Theta|} \left. \frac{dE}{dt} \right|_{\text{вихід}} \quad (14.34)$$

Таким чином, можна визначити висоту виходу  $H_m$ :

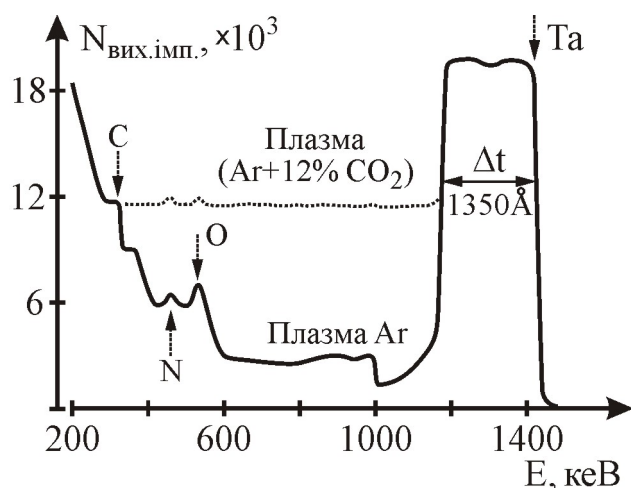
$$H_m = n_a \cdot \Omega(\sigma) \cdot N_m \cdot \Delta t', \quad \text{або} \quad H_m = n_a \cdot \Omega(\sigma) \cdot N_m \cdot \frac{\delta E}{[S]} \quad (14.35)$$

Отриманий результат є надзвичайно важливим, оскільки дозволяє в непрямий спосіб без прецизійних вимірювань визначити концентрацію домішок у топологічному шарі:

$$N_{\text{дм}} t = \frac{A}{H_m} \cdot \frac{(\sigma_m)}{(\sigma_{\text{дм}})} \cdot N_m \cdot \frac{\delta E}{[S]_m} \quad (14.36)$$

Найвища точність такого елементного аналізу досягається за умови, що маса атома домішки більша від маси атома матриці шару. Рис. 14.12 демонструє спектр ЗРП іонів  ${}^4\text{He}^+$  (1,6 МеВ), зворотно розсіяних від плівки танталу товщиною 1350 Å, напиленої на підкладку для формування тонкоплівкових ємностей активних РС-фільтрів. На спектрі чітко виділяється плазмово-легована вуглецева домішка, яка вводиться для отримання уніполярних тонкоплівкових конденсаторів з високою питомою ємністю (для оперативних запам'ятовуючих пристроїв). Як видно з рис. 14.12, вуглець рівномірно розподілений за товщиною плівки Та, а відношення концентрацій С/Та становить приблизно 0,1 (10%) в той час, як кисень  $\text{O}_2$  і азот N концентруються в приповерхневому шарі.

Метод ЗРП також надзвичайно зручний для дослідження стехіометричного складу багатокомпонентних плівок.

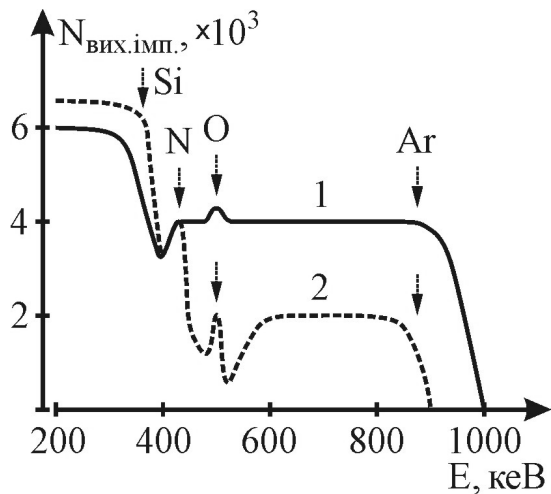


**Рис. 14.12.** Енергетичний спектр іонів  ${}^4\text{He}^+$  (1,6 МеВ), зворотно розсіяних плівкою танталу товщиною 1350 Å, сформованою катодним розпиленням танталової мішені в плазмі аргону та вуглекислого газу

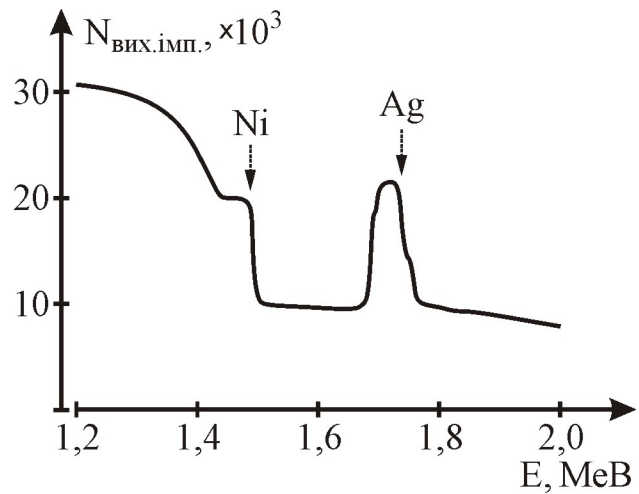
На рис. 14.13 показані спектри ЗРП іонів  ${}^4\text{He}^+$  від плівок  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , вирощених амонізом силану в аміаку ( $3\text{SiH}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{H}_2$ ) за температури 750 °С та високочастотним магнетронним розпиленням кремнієвої мішені в плазмі азоту. Таку нітридну плівку використовують для локальної ізоляції та формування оксинітридного гетера в субмікронних структурах ВІС.

Рис. 14.14 демонструє ще один приклад використання ЗРП для визначення розподілу атомів у багатокомпонентних плівках. На цьому рисунку наведено спектр ЗРП іонів  $\text{He}^+$  від поверхневого





**Рис. 14.13.** Енергетичний спектр іонів  ${}^4\text{He}^+$  (1,2 MeV), зворотно розсіяних від плівок  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , вирощених термічним амонілізом (1) та методом катодного розпилення (2)



**Рис. 14.14.** Енергетичний спектр іонів  $\text{He}^+$  (2 MeV), зворотно розсіяних від нікелевих контактних площадок, покритих плівкою  $\text{NiO}$  та імплантованих іонами  $\text{Ag}^+$  ( $E = 50 \text{ keV}$ ,  $D = 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ )

шару  $\text{NiO}$ , вирощеного термічним окисненням плівки  $\text{Ni}$ , який використовують в якості контактних площадок тонкоплівкових танталових конденсаторів.

Відношення  $N_{\text{Ni}}^{\text{NiO}}/N_{\text{O}}^{\text{NiO}}$  можна визначити за величинами сигналів, які відповідають атомам  $\text{Ni}$  в оксидній плівці та підкладці. Якщо  $H_{\text{Ni}}^{\text{NiO}} \sim N_{\text{Ni}}^{\text{NiO}} / [\bar{S}]_{\text{Ni}}^{\text{NiO}}$ , то  $H_{\text{Ni}}^{\text{NiO}} / H_{\text{Ni}}^{\text{Ni}} = ([\bar{\epsilon}]_{\text{Ni}} / [\bar{\epsilon}]_{\text{NiO}}) (N_{\text{Ni}}^{\text{NiO}} / N_{\text{Ni}}^{\text{Ni}})$ , тому шляхом підбору співвідношення атомів  $\text{Ni}$  та  $\text{O}$  в плівці нікелю та порівняння отриманих даних з експериментальними можна визначити її склад. Було встановлено, що на поверхні плівки нікелю утворився термооксид нікелю  $\text{NiO}$  стехіометричного складу товщиною  $\sim 20 \text{ nm}$ . За допомогою ЗРР можна визначити залежність товщини плівки  $\text{NiO}$  від температури та тривалості окиснення, її вплив на процес зварювання золотого мікродроту, а також додатково дослідити процес дифузії кисню в плівку нікелю.

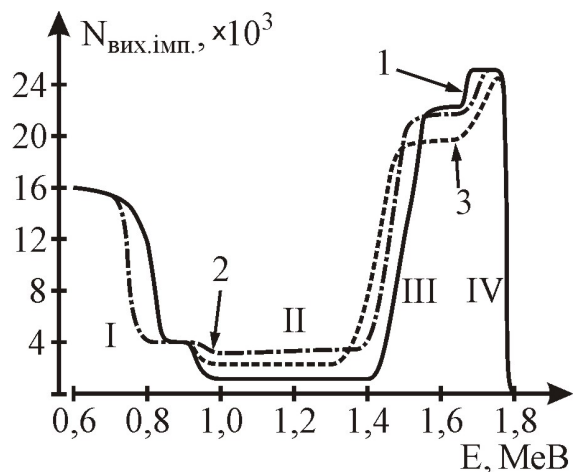
На цьому ж рисунку показано плато іонів срібла, імплантованих у площадки  $\text{Ni} + \text{NiO}$  з енергією  $E = 50 \text{ keV}$  та дозою  $1 \text{ мкКл/см}^2$  ( $10^{16} \text{ см}^{-2}$ ). Таке іонне підлегкування контактних площадок із  $\text{Ni}$  або  $\text{Al}$  за допомогою  $\text{Au}$ ,  $\text{Ag}$  чи рідкісноземельних елементів  $\text{Ho}$  та  $\text{Y}$  використовують для підвищення міцності на розрив термокомпресійних та ультразвукових зварних з'єднань. У деяких випадках підвищення міцності може сягати  $15 \div 20\%$ .

#### 14.9. Дослідження кінетики процесів та фазових перетворень

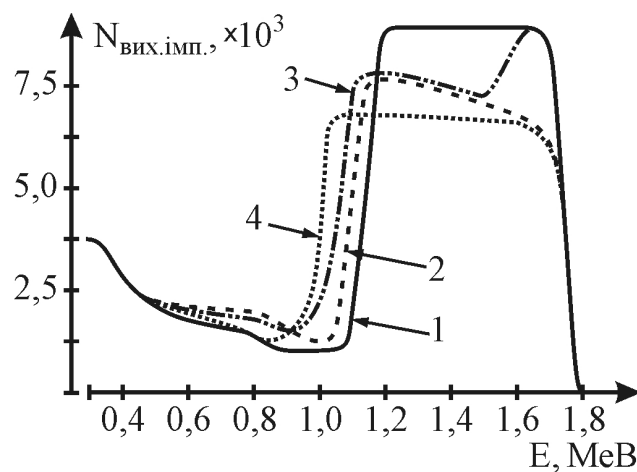
Метод ЗРР особливо ефективний для вивчення кінетики фізико-хімічних процесів і фазових перетворень у тонкоплівкових структурах субмікронних ВІС. Він широко використовується, наприклад, для аналізу кінетики утворення силіцидів (поліцидів), анодного окиснення (зокрема танталу), а

також різноманітних реакцій, пов'язаних з міграцією Si в тонких плівках.

Рис. 14.15 демонструє спектри ЗРР від кремнію, покритого плівкою паладію товщиною 3000 Å, після термічного відпалу різної тривалості, що призводить до змін сигналу у ділянках II та III. Склад такого силіциду може бути визначений зі співвідношення висот плато сигналів  $H_{Si}$  і  $H_{Pd}$  згідно з (14.35). За відношенням  $\Delta E_{Pd}/\Delta E_{Si} = 1,1$ ;  $H_{Pd}/H_{Si} = 19,8$  та  $\sigma_{Pd}/\sigma_{Si} = 11,2$  можна визначити фазу силіциду, яка відповідає сполуці  $Pd_2Si$  з точністю не гіршою 3%. Крім того, з підвищенням температури і часу відпалу зростає товщина силіциду  $Pd_2Si$  та відбувається зміна його складу.



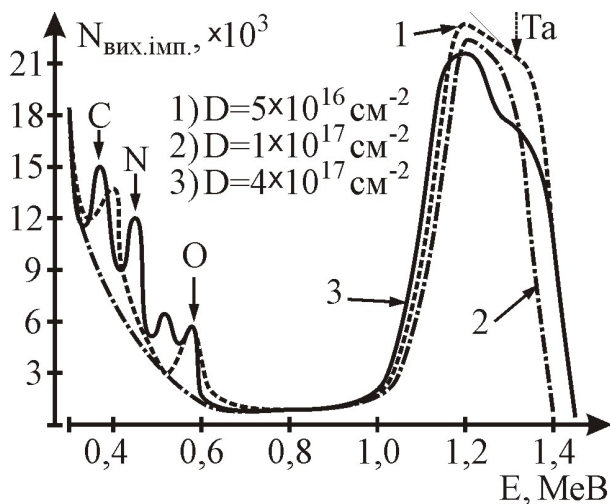
**Рис. 14.15.** Спектри ЗРР іонів  $He^+$  (2 MeV), зворотно розсіяних від плівки Pd на Si після відпалу за температури  $T = 275^\circ C$  упродовж 1) 5 хв., 2) 10 хв. та 3) 15 хв



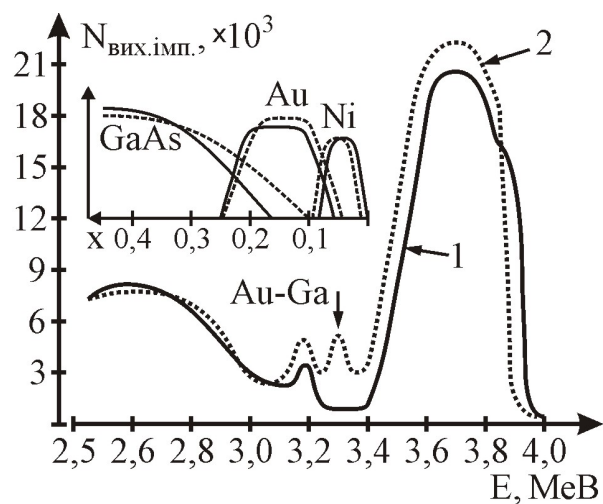
**Рис. 14.16.** Спектри ЗРР від Pt на Si, які демонструють утворення силіциду  $Pt_2Si$  в процесі термічного відпалу за температури  $T = 350^\circ C$  упродовж: 1) 0 хв.; 2) 5 хв.; 3) 10 хв.; 4) 20 хв

Таким же чином відбувається утворення силіциду платини  $Pt_2Si$ . На рис. 14.16 наведено спектри ЗРР іонів  $He^+$  (2 MeV) від плівки Pt на Si після термічного відпалу різної тривалості за температури  $T = 350^\circ C$ . Збільшення часу відпалу призводить до зменшення висоти плато, що відповідає платині, тобто вона поступово витрачається в міру утворення  $Pt_2Si$ , а після 20 хв. відпалу вся вільна платина переходить у вказаний силіцид.

Імплантація стехіометричних доз іонів азоту в плівки танталу призводить до утворення складних сполук. Отримані спектри ЗРР (рис. 14.17) свідчать, що така імплантація супроводжується різким зростанням вмісту вуглецю в приповерхневому шарі плівки, що підвищує її пробивну здатність та дозволяє формувати на її основі уніполярні тонкоплівкові конденсатори з пробивною напругою понад 120 В. Крім того, кисень витісняється на поверхню, оскільки великі дози азоту значно зменшують його вміст. Аналіз спектрів дозволяє зробити висновок, що в результаті імплантації азоту в тантал утворюється нітрокарбооксид товщиною декілька сотень ангстрем, який складається з фази  $Ta_2N$  в шарі з максимальною концентрацією азоту та фази TaC в шарі з максимумом розподілу вуглецю. Такі фазові зміни



**Рис. 14.17.** Енергетичні спектри іонів  ${}^4\text{He}^+$  (1,4 MeV), зворотно розсіяних від плівок Та на ситалі після їхньої імплантації іонами азоту з енергією  $E = 30$  кеВ та дозою: 1)  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , 2)  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , 3)  $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$



**Рис. 14.18.** Спектри ЗРР іонів  ${}^4\text{He}^+$  ( $\Theta = 165^\circ$ ) від межі омичного контакту до n-GaAs 1) без відпалу; 2) після відпалу за температури  $T = 470^\circ\text{C}$  упродовж 10хв.

танталової плівки дають можливість отримувати надзвичайно низькі значення зворотних струмів анодних плівок ( $< 10^{-12}$  А), що забезпечує високу прецизійність тонкопліткових конденсаторів, на основі яких формують динамічні ОЗП.

Можливості застосування методу ЗРР для дослідження багатошарових структур демонструє рис. 14.18, на якому зображено спектри ЗРР іонів  $\text{He}^+$  на межі омичного контакту до n-GaAs. Такий контакт було сформовано послідовним напиленням шарів сплаву Au-Ge та Ni з наступним термічним відпалом. Товщина шарів Ni та Au становила 70 і 250 нм відповідно. Розподіл германію в спектрі маскується близькими за масою галієм та арсеном. Після термовідпалу за температури  $T = 470^\circ\text{C}$  стає помітною взаємодія золота з атомами підкладки, а саме: золото проникає в монокристал GaAs на глибину  $> 0,1$  мкм, що призводить до появи в спектрі ЗРР взірця-мішені піка, який відповідає сплаву Au-Ga. Величина цього піка зростає з підвищенням температури відпалу до  $500^\circ\text{C}$ . Крім того, на межі розділу між шарами сплаву Au-Ge та Ni також відбувається взаємна дифузія на глибину  $0,2 \div 0,3$  мкм, про що свідчить графік-вставка на рис. 14.18, який демонструє розподіл глибин залягання шарів GaAs, Au і Ni до та після відпалу.

Матеріалознавців, розробників приладних структур та інженерів-технологів завжди цікавила можливість виготовлення об'ємних структур з використанням епітаксійних шарів. Це спонукало розроблення методів формування автоепітаксійних шарів Si на підкладках із моно-Si з використанням високотемпературних процесів хімічного осадження з газової фази. Крім того, останнім часом набув широкого розповсюдження метод

молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ), за допомогою якого можна отримувати леговані шари вже за температур  $T = 450 \div 750 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Технологія вирощування монокристалічних плівок Si на підкладках моно-Si достатньо добре апробована. Значне зацікавлення викликає нанесення таких плівок на провідники та, навпаки, епітаксійних провідників на моно-Si, що відкриває широкі можливості створення приладів із захованими металевими шарами. Оскільки силіциди за величиною питомого опору наближаються до металів, то вивчення епітаксійного вирощування силіцидів на Si спрямоване на розроблення власне таких приладних структур. Успіх методів твердофазної епітаксії та МПЕ силіцидів залежить від того, наскільки добре узгоджуються параметри ґраток силіциду та Si-підкладки.

В табл. 14.5 подані кристалографічні структури, параметри ґратки та ефективна невідповідність з Si для широкого ряду силіцидів. Серед них найбільш придатними для епітаксійного вирощування на моно-Si орієнтацій (100) і (111) є силіциди: NiSi<sub>2</sub>, FeSi<sub>2</sub>, CoSi<sub>2</sub>, MnSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub>, Pd<sub>2</sub>Si та IrSi<sub>3</sub>.

**Таблиця 14.5.** Силіциди, які можуть бути сформовані хімічним осадженням на моно-Si. Позначення структур ґраток: К – кубічна, Т – тетрагональна, Г – гексагональна, О – ортогональна

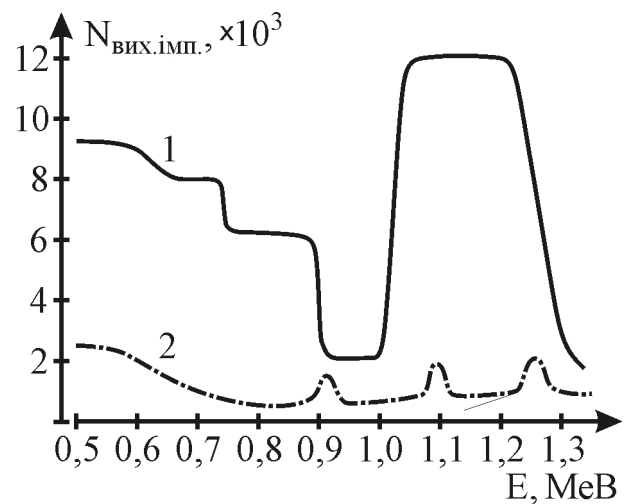
Параметр		Група							
		IV A	V A	VI A	VII A	VIII A			
Період	4	Силіцид	TiSi <sub>2</sub>	VSi <sub>2</sub>	CrSi <sub>2</sub>	MnSi <sub>2</sub>	FeSi <sub>2</sub>	CoSi <sub>2</sub>	NiSi <sub>2</sub>
		Структура	О	Г	Г	Т	Т	К	К
		Стала ґратки, Å		4,57	4,43	5,52	2,69	5,37	5,41
		Ефективна невідповідність з Si		3,1%	0,0%	1,7%	0,9%	1,2%	0,4%
	5	Силіцид	ZrSi <sub>2</sub>	NbSi <sub>2</sub>	MoSi <sub>2</sub>	TcSi <sub>2</sub>	Ru <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	RhSi	Pd <sub>2</sub> Si
		Структура	О	Г	Т(Г)		Т	К	Г
		Стала ґратки, Å		4,79	3,20 (4,61)		5,53	4,68	6,49
		Ефективна невідповідність з Si		4,2%	4,1%		1,8%		2,4%
	6	Силіцид	HfSi <sub>2</sub>	TaSi <sub>2</sub>	WSi <sub>2</sub>	ReSi <sub>2</sub>	Os <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	IrSi <sub>3</sub>	Pt <sub>2</sub> Si
		Структура	О	Г	Т	Т	Т	Г	О
		Стала ґратки, Å		4,78	3,21	3,12	5,58	4,35	
		Ефективна невідповідність з Si		4,4%			2,8%	1,8%	9,5%

Методом ЗРР досить зручно аналізувати анізотропію силіцидних плівок, отриманих шляхом реакції чи напилення. Така анізотропія може виникати внаслідок деякого переважного напрямку росту кристалів силіцидів відносно до орієнтації підкладки взірця. Для визначення такої анізотропії спектри ЗРР реєструють одночасно з обертанням взірців довкола осі падаючого пучка

іонів. Якщо плівка складається з випадково орієнтованих кристалів (ізотропна), то спектри, отримані для різних кутів повороту взірця, будуть практично однакові. Якщо ж має місце орієнтований ріст кристалів, то при певних кутах повороту взірця головна кристалографічна вісь таких кристалів плівки буде паралельна падаючому іонному пучку. При цьому вихід зворотно розсіяних іонів різко зменшується (рис. 14.19). За допомогою такого методу також можна контролювати тривимірні субмікронні структури.

Таким чином, метод ЗРР є ефективним аналітичним засобом дослідження субмікронної технології формування структур ВІС, який забезпечує високу точність і роздільну здатність для контролю топологічних шарів субмікронної технології та може використовуватись також для досліджень процесів нанотехнології.

Також слід відмітити, що ЗРР – один з небагатьох методів хімічного аналізу, який дає можливість отримувати кількісну характеристику без застосування еталонів. Оскільки енергетична роздільна здатність сучасних детекторів становить 15 кеВ, що відповідає роздільній здатності за глибиною приблизно 30 нм для кремнію та 10 нм для важчих від нього металів, то це означає можливість дослідження структур ВІС мікро- і нанометрових розмірів.

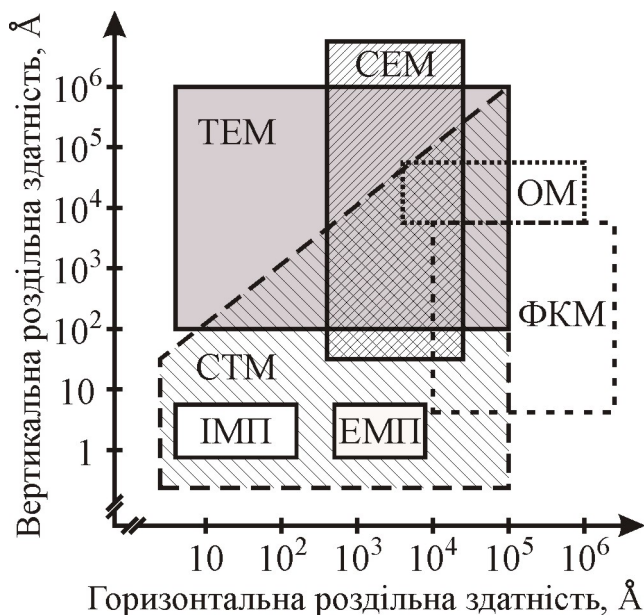


**Рис. 14.19.** Спектри ЗРР плівки  $\text{CoSi}_2$  товщиною 170 нм на  $\text{Si}(111)$ , сформованої методом МПЕ за температури  $650^\circ\text{C}$ . 1) хаотична орієнтація  $\text{CoSi}_2$ , 2) впорядкована орієнтація

## Розділ 15. СКАНУЮЧА ТУНЕЛЬНА І АТОМНО-СИЛОВА МІКРОСКОПІЇ В КРЕМНІЄВІЙ ТА АРСЕНІДГАЛІЄВІЙ ТЕХНОЛОГІЇ

Вивчення структури поверхні – один з основних напрямів фізики конденсованих систем, який надзвичайно важливий для успішного електрофізичного діагностування суб- і наноструктур ВІС. Зазвичай структуру поверхні досліджують за допомогою методів, розглянутих у попередніх розділах (5 ÷ 8 та 14), зокрема трансмісійної (просвічуючої) чи скануючої (растрової) електронної мікроскопії, рентгеноспектрального (електронно-зондового) мікроаналізу, мас-спектрометрії вторинних іонів, зворотного резерфордівського розсіювання, дифракції повільних електронів тощо. Однак безпосереднє зображення геометричної та електронної структури поверхні з розділенням на атомному рівні стало доступним тільки 1981 року завдяки створеному Біннігом (G. Binnig) і Рорером (H. Rohrer) скануючого тунельного мікроскопа (СТМ) (англ.: Scanning tunneling microscope – STM). В своїх роботах вони показали, що це достатньо простий та водночас ефективний метод дослідження поверхні, за що отримали 1986 року Нобелівську премію.

Рис. 15.1 демонструє можливості та діапазони застосування зазначених вище мікроскопів. Роздільної здатності оптичного (ОМ), фотоконтрастного (ФКМ) та скануючого електронного (СЕМ) мікроскопів не достатньо для відображення поверхневого розміщення атомів чи кластерів. Трансмісійний електронний мікроскоп (ТЕМ) володіє такою високою роздільною здатністю, однак дозволяє досліджувати тільки спеціально приготовлені стоншені взірці та не може окремо розрізнити об'єм чи поверхню. Електронний (ЕМП) та іонний (ІМП) мікропроектори зондують двовимірну геометрію атомної структури винятково на поверхні вістря голки радіусом меншим 10 нм.



**Рис. 15.1.** Просторова роздільна здатність СТМ порівняно з іншими видами мікроскопів

Спочатку СТМ застосовували для дослідження локальної спектроскопії тонких оксидних шарів металів, однак уже перші експерименти показали його унікальні можливості для отримання зображення атомарної структури поверхні. Проте такі зображення тривалий час залишалися нерозшифрованими. Справжнє визнання методу СТМ відбулося 1985 року, коли Такаянаги (K. Takayanagi) реконструював атомарну структуру поверхні ряду матеріалів, зокрема структуру Si(111)-7×7. Те, що одне з перших розшифрованих зображень поверхні було отримане власне для цього напівпровідникового матеріалу, свідчить про

важливість методу СТМ для дослідження поверхневих явищ в суб- і нанотехнологіях формування структур ВІС.

На сьогодні опубліковано значну (понад 2000) кількість статей та дисертаційних досліджень, виконаних із застосуванням СТМ, а дослідження проводяться в десятках, якщо не сотнях лабораторій у всьому світі.

Зацікавленість у СТМ пояснюється насамперед його унікальною роздільною здатністю: до декількох сотих нанометра перпендикулярно поверхні досліджуваного взірця та одиниці нанометрів – уздовж неї. При цьому для роботи тунельного мікроскопа здебільшого не потрібно високого вакууму, як для електронних мікроскопів, – він може працювати за атмосферного тиску і навіть у рідкому середовищі. Зазвичай робочою температурою СТМ є кімнатна температура, однак створення приладів, які функціонують за гелієвих температур, не зустрічає особливих труднощів. Дещо складніше забезпечити роботу СТМ за високих (понад 1000 °С) температур. Крім того, такий важливий параметр мікроскопа, як поле зору, останнім часом вдалося значно збільшити (від долі до десятків мікрометрів).

З іншого боку, на базі СТМ можна створювати комбіновані (кластерні) прилади, наприклад, СТМ-СЕМ (скануючий електронний мікроскоп), СТМ-Оже-спектрометр, СТМ-ОМ (оптичний мікроскоп) або інші комбінації 2 ÷ 5 приладів, в яких взірець у вигляді тестової структури одночасно досліджують різними методами. При цьому власне СТМ дозволяє отримувати значний обсяг інформації щодо мікрорельєфу поверхні, локальної роботи виходу, густини електронних станів з атомним просторовим розділенням, складу поверхневого шару, розподілу поверхневого потенціалу тощо.

З використанням СТМ уже створено скануючий мікроскоп на атомних шарах СМАШ, оптичний мікроскоп у ближній хвильовій зоні з роздільною здатністю в долі довжини хвилі світла, а також теплопрофілометр, за допомогою якого визначають градієнт термополя в структурах ВІС.

СТМ – одна з складових набагато потужнішого методу дослідження морфології та локальних властивостей поверхні твердого тіла з високим просторовим розділенням – скануючої зондової мікроскопії (СЗМ). Тепер практично жодне дослідження в сфері фізики поверхні та тонких плівок неможливе без застосування методів СЗМ. Зі свого боку, СЗМ завдячує створенню атомно-силового, магнітно-силового, електросилового та ближньопольного оптичного мікроскопів, а також ряду інших приладів, які мають подібні до СТМ принципи роботи і називаються скануючими зондовими мікроскопами. Розвиток СЗМ став основою для появи новітніх методів нанотехнології, а саме методів створення структур з нанометровими розмірами.

До основних напрямків застосування СЗМ належать:

1) дослідження фізики та хімії поверхні на атомному рівні; власне тут досягнуто найкращі результати, наприклад, пряме спостереження динаміки поверхні кремнію;

2) "нанометрію" – дослідження з нанометровим розділенням шорсткості поверхні, яка значною мірою впливає на розсіювання поверхнею електронів

провідності, світла та рентгенівського випромінювання, на зародкоутворення під час вирощування плівок, на процеси хімічного, іонного, плазмохімічного травлення чи епітаксійного осадження;

3) "нанотехнологію" – дослідження та виготовлення приладних мікроелектронних наноструктур у вигляді резонансно-тунельних діодів і транзисторів;

4) дослідження макромолекул, вірусів та інших біологічних структур, на основі яких можна формувати елементи пам'яті.

### 15.1. Принципи роботи скануючого тунельного мікроскопа та особливості його конструкції

В основу роботи СТМ покладено явище тунельного проходження електронів через вузький потенціальний бар'єр між металічним зондом та електропровідним взірцем, між якими прикладено деяку різницю потенціалів  $U_T$ . Вважатимемо, що металічний зонд (металева голка) закінчується одним атомом і його можна підвести до поверхні взірця на характерну міжатомну відстань  $z$ , яка становить декілька ангстрем. Нехай величина потенціалу  $U_T$  між вістрям голки та взірцем становить  $0,1 \div 1,0$  В (типове значення зазвичай не перевищує декількох вольт). За таких умов у колі з'явиться струм, зумовлений тунельним ефектом. Як відомо з квантової механіки, імовірність тунелювання електрона через одновимірний бар'єр прямокутної форми в квазікласичному наближенні описується виразом:

$$W \cong \exp\left[-\frac{2z}{\hbar} \sqrt{2m\phi}\right], \quad (15.1)$$

де  $\phi$  – робота виходу, яка становить одиниці еВ,  $m$  – маса електрона,  $\hbar$  – стала Планка.

Для оцінювання величини тунельного струму  $I_T$  вважатимемо, що він повністю проходить через вістря голки, тобто площа тунельного контакту  $S$  становить приблизно  $10^{-16}$  см<sup>2</sup>. Приймаючи густину електронів провідності  $\rho \approx 10^{22}$  см<sup>-3</sup> та їхню рухливість  $\mu \approx 10^4$  см/(В·с), отримаємо:

$$I_T \approx e \cdot \rho \cdot \mu \cdot S \cdot W \cdot U_T \approx 1 \div 10 \text{ нА}, \quad (15.2)$$

а отже, величина тунельного струму цілком реальна для вимірювання (тут  $e$  – заряд електрона).

Підведення вістря голки до взірця на відстань декількох ангстрем здійснюють за допомогою п'єзоелемента, який змінює свої розміри під дією керуючої напруги  $U$ . Згідно з (15.1), тунельний струм експоненційно залежить від відстані  $z$  між вістрям і поверхнею взірця та у випадку збільшення  $z$  зменшується приблизно на порядок на кожний ангстрем переміщення вістря перпендикулярно до поверхні взірця (рис. 15.2). Це дозволяє підтримувати відстань між зондом і взірцем з високою точністю, забезпечуючи незмінну величину тунельного струму  $I_T$  за допомогою зворотного зв'язку (так званий режим сталого тунельного струму). Якщо тепер сканувати зонд уздовж поверхні взірця, то залежність напруги  $U(x, y)$  буде описувати рельєф поверхні за умови, що її електронні властивості, тобто робота виходу, однорідні.



Варіації роботи виходу загалом призводять до спотворення зображення поверхні, однак ці спотворення незначні та становлять одиниці ангстрем у випадку зміни потенціалу  $\varphi$  в межах  $2 \div 5$  еВ. До того ж такі спотворення можна врахувати, якщо одночасно з профілем поверхні  $U(x, y)$  вимірювати залежність роботи виходу  $\varphi(x, y)$ . Для цього відстань вістря-взірець модулюють на незначну величину  $\delta$  та вимірюють змінну компоненту тунельного струму, амплітуда якої визначається формулою:

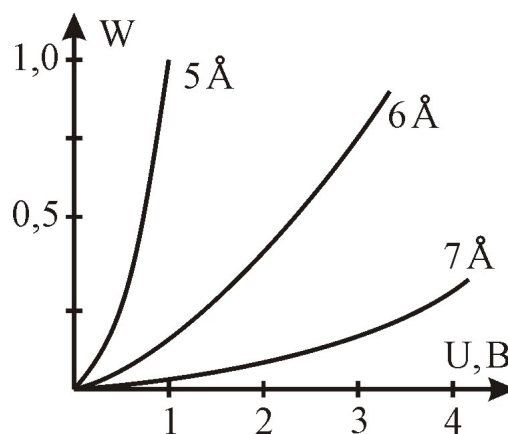
$$I_T \approx I_T \frac{\delta}{2} \cdot \frac{dI_T}{dz} = I_T \frac{\delta}{\hbar} \sqrt{2m\varphi}. \quad (15.3)$$

У такий спосіб можна фіксувати не тільки топографію поверхні, але й розрізняти ділянки різного фазового складу.

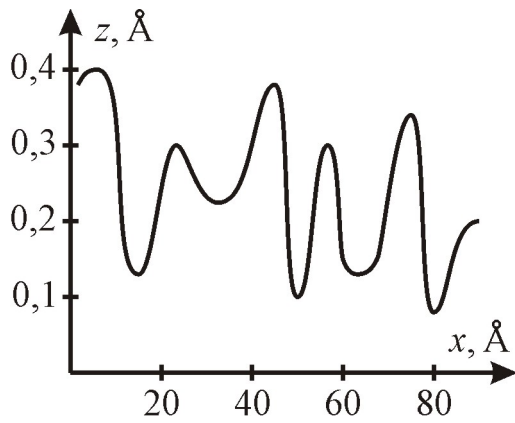
Забруднення поверхні оксидами, адсорбованими шарами, дефектами структури значно впливають на зображення поверхні та за певних умов можуть унеможливити її отримання. Наприклад, на ділянках, покритих тонким діелектричним шаром, для підтримання заданого тунельного струму вістря повинно проколоти цей шар, для чого слід докласти певних зусиль, які досягаються додатковою напругою на п'єзоелементі. Таким чином, відповідна ділянка топограми виглядатиме не як виступ, а як глибокий провал, здебільшого з вертикальними стінками. Зазвичай таким атомарно не чистим поверхням відповідає аномально мала величина роботи виходу, яка будучи виміряна відповідно до (15.3), становить одиниці мілівольт зі значними варіаціями в площині вірця.

Для дослідження атомарно гладких поверхонь здебільшого застосовують інший спосіб отримання зображення поверхні, так званий режим сталої висоти  $z = \text{const}$  (режим струмового зображення). При цьому зонд розміщується над поверхнею вірця на незмінній висоті в декілька ангстрем, а зміни тунельного струму відображають рельєф поверхні. Для забезпечення такого режиму роботи СТМ встановлюють достатньо значну сталу частоту зворотного зв'язку для того, щоби швидкі зміни рельєфу поверхні не впливали на середню відстань вістря-взірець. Повільні зміни рельєфу, навпаки, будуть відслідковуватись зондом. Такий спосіб дозволяє забезпечити високі швидкості сканування і спостерігати за змінами на поверхні практично в реальному часі.

Роздільна здатність СТМ перпендикулярно до поверхні вірця може сягати сотих долей ангстрема (рис. 15.3), оскільки електронні шуми підсилювального обладнання, дробовий шум тунельного струму та теплові шуми практично не впливають на результати вимірювань завдяки стрімкій (експоненціальній) залежності  $I_T(z)$ .



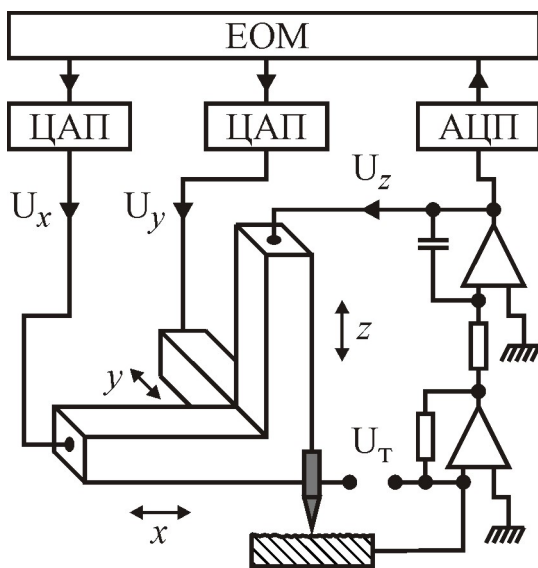
**Рис. 15.2.** Залежність імовірності тунельного переходу від прикладеної напруги  $U_T$  на тунельному проміжку  $z$



**Рис. 15.3.** СТМ профіль поверхні епі-шару Ge 5×5 на Si(111)

Наприклад, вістря з монокристала вольфраму з віссю вздовж [111] має форму піраміди, на вершині якої є один або три атоми. Тому для оцінювання граничної роздільної здатності загалом можна вважати, що тунелювання відбувається з участю одиничного атома, розташованого на вершині вістря. Розрахунки показують, що на поверхні вістря можна роздільно спостерігати атоми, відстань між якими приблизно 4 Å за умови амплітуди шумового сигналу на рівні 0,1 Å. Таким чином, не слід очікувати атомарного розділення на щільноупакованих поверхнях.

Однак існує спосіб, за допомогою якого можна підвищити роздільну здатність СТМ. У фізиці твердого тіла тунельний ефект широко використовують для спектроскопії електронних станів. Якщо врахувати розподіл електронів поверхні вістря та вістря голки за енергіями, то тунельний струм визначатиметься густиною станів в інтервалі енергій від нуля до  $e \cdot U_T$ , які відраховуються від рівня Фермі  $E_F$ , де  $U_T$  – напруга на тунельному проміжку.



**Рис. 15.4.** Блок-схема класичного СТМ

Роздільна здатність уздовж поверхні залежить від багатьох чинників, насамперед від структури вістря голки. Так, якщо кінець вістря виготовити у вигляді сфери з радіусом  $10^{-5}$  см, то внесок у тунельний струм буде давати площадка радіусом  $\approx 50$  Å, тобто можна очікувати роздільну здатність уздовж поверхні на такому ж рівні. Однак завдяки полікристалічній структурі вістря на його поверхні майже завжди виявиться монокристал, один атом чи група атомів якого буде дещо виступати над іншими, і тунельний струм проходитиме власне через цей

виступ. Аналіз показує, що ненульові значення тунельного струму відповідатимуть точкам, в яких хвильові функції вершинного атома вістря та атомів вістря, безпосередньо розташованими під ним, також ненульові. В режимі сталого тунельного струму періодичні зміни хвильових функцій атомів кристалічної ґратки будуть відображатися відповідними змінами координати  $z$  вістря голки, тобто у вигляді атомарного рельєфу поверхні, що дозволяє підвищити роздільну здатність уздовж поверхні вістря до величин менших 1 Å.

Блок-схема СТМ, який працює в режимі сталого тунельного струму, показана на рис. 15.4. Тут вістря голки

закріплено на трикоординатному п'єзопереміщувачі (триподі), а взірець – на платформі, яка переміщується за допомогою механічного крокового двигуна, що дозволяє вертикально підвести взірець під вістря з точністю  $\sim 0,1$  мкм та вибрати для дослідження ділянку на поверхні взірця.

Від електронного блоку розгортки на  $x$ - та  $y$ -п'єзоелементи подається напруга, яка задає горизонтальне сканування поверхні вістря. На  $z$ -п'єзо-елемент подається напруга  $U_z$  зворотного зв'язку, яка керує переміщенням вістря голки перпендикулярно поверхні взірця та стабілізує на заданому рівні струм у електричному колі вістря-взірець. Для реєстрування залежності  $U_z(x, y)$  чи  $z(x, y)$  використовують ЕОМ, яка дозволяє гнучке керування вузлами СТМ, запам'ятовування та математичне опрацювання даних, а також виведення результатів вимірювання у зручній формі.

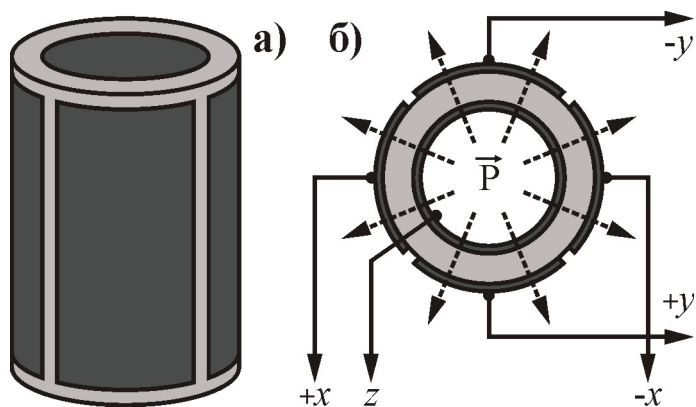
Цю ж схему СТМ можна використовувати також для отримання залежності тунельного струму від прикладеної напруги  $U_T$  між взірцем та вістря голки. Таке вимірювання можна здійснювати в кожній точці  $(x, y)$  поверхні взірця, що дасть локальну залежність тунельного струму  $I_T(x, y, U_T)$ . Похідна  $\partial I_T(x, y, U_T)/\partial U_T$  пропорційна густині електронних станів для всіх значень потенціалу  $U_T$ .

Конструкція переміщувачів голки зонда та взірця фактично визначає параметри СТМ. До таких переміщувачів висуваються достатньо жорсткі вимоги: насамперед вони повинні забезпечувати якомога більші переміщення зі збереженням високої жорсткості пристрою, яка необхідна для усунення механічних коливань і гарантування високої швидкості сканування. По-друге, такі переміщення повинні бути відтворюваними та лінійно залежати від керуючої напруги. По-третє, з урахуванням того, що локальні джерела тепла створюють градієнти температури і призводять до температурного дрейфу параметрів, слід зменшувати потужність керуючих сигналів переміщувачів, тобто забезпечувати мікрорежимне керування.

Ці вимоги найповніше задовільняють мікродвигуни з п'єзокераміки ЦТС (цирконат-титанат свинцю  $Pb[Zr_xTi_{1-x}]O_3$ ), яка має високий коефіцієнт перетворення електричної енергії в механічну, що сягає  $42 \div 47\%$ .

В літературі описано багато конструкцій п'єзоелектричних сканерів СТМ. У більшості з них використовують поперечний п'єзоелектричний ефект: подовження в напрямі, перпендикулярному прикладеному електричному полю. Хоча п'єзоефект у цьому випадку в  $1,5 \div 2$  рази менший, ніж для поздовжнього п'єзоелектричного ефекту, однак конструкція п'єзоелементів є набагато простіша, що дає можливість виконувати достатньо великі переміщення за невеликих керуючих напруг (менше  $5 \div 10$  В).

Класичною конструкцією мікропереміщувача голки зонда є п'єзоелектричний трипод, що складається з трьох прямокутних п'єзоелементів (брусочків), з'єднаних взаємно перпендикулярно, як показано на рис. 15.4. Дещо кращі параметри забезпечує подібна конструкція трипода, в якому використовується поперечний п'єзоелектричний ефект циліндричних п'єзоелементів. Такі п'єзоелементи являють собою тонкостінні циліндри з нанесеними на внутрішню та зовнішню поверхні металевими плівками, тоді як торці залиша-



**Рис. 15.5.** Конструкція мікропереміщувача на основі циліндричного п'єзоелемента (а), та схема подання керуючих напруг (б)

випадку подання протифазних напруг на протилежні секції зовнішнього електрода відносно внутрішнього (рис. 15.5, б) відбувається скорочення ділянки циліндра в тому місці, де напрям поля збігається з напрямом поляризації, та подовження в тому місці, де вони протилежно напрямлені. В результаті цього циліндр вигинається у відповідному напрямі. В такий спосіб здійснюється переміщення в напрямках  $x$  та  $y$ . Для переміщення в напрямі  $z$  подають потенціал на внутрішній електрод відносно всіх зовнішніх електродів, що призводить до подовження чи скорочення циліндра. Завдяки такій конструкції можна реалізувати переміщення в трьох напрямках за допомогою одного п'єзоелемента.

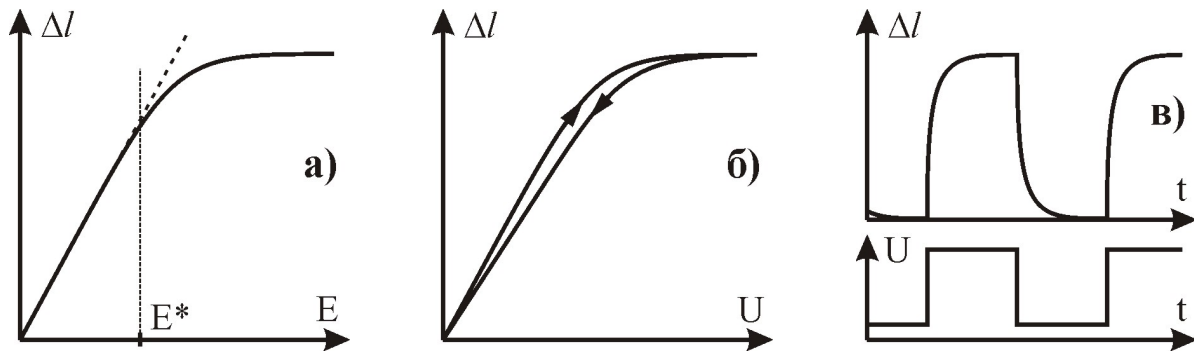
Широко також використовують сканери на основі біморфних п'єзоелементів, які являють собою дві п'єзоелектричні пластини, склеєні між собою в такий спосіб, що вектори поляризації в кожній з них напрямлені в протилежні боки. Якщо подати напругу на електроди такого біморфа, то одна з пластин буде стискуватись, а друга – розширюватись, що призведе до вигину всього елемента.

Незважаючи на свої переваги перед іншими видами мікропереміщувачів, п'єзокераміка має ряд недоліків, які негативно впливають на роботу скануючих елементів. Одним з таких недоліків є нелінійність величини механічної деформації п'єзоелемента від прикладеної до нього напруги (рис. 15.6, а). Такі відхилення від лінійності стають помітні у разі перевищення деякого значення  $E^*$  величини напруженості електричного поля всередині п'єзоелемента (типове значення  $E^* \approx 100$  В/мм) і зростають з підвищенням прикладеної керуючої напруги. Тому для коректної роботи скануючих елементів слід обмежувати величину керуючої напруги в межах лінійності зазначеної електромеханічної характеристики п'єзоматеріалу.

Другим недоліком п'єзокераміки є помітний гістерезис і пов'язана з ним неоднозначність подовження п'єзоелемента від напрямку зміни електричного поля (рис. 15.6, б). Гістерезис призводить до того, що координата вістря голки залежить не тільки від величини керуючої напруги скануючого

ються непокриті металом. Суттєвим недоліком такої конструкції є складність її виготовлення та значна асиметрія.

Останнім часом в СТМ найчастіше застосовують конструкцію на основі одного єдиного циліндричного п'єзоелемента, який показано на рис. 15.5, а. В такому п'єзоелементі поляризація матеріалу має радіальний напрям. Внутрішній електрод зазвичай суцільний, тоді як зовнішній – розділений на чотири повздовжні секції. У



**Рис. 15.6.** Типові залежності подовження  $\Delta l$  п'єзоелемента від: величини прикладеного електричного поля (а), напряду подання скануючої напруги (б) та часу після раптової зміни напруги

п'єзоелемента, але і від напряду сканування. Це означає, що сканування в прямому та протилежному напрямках відрізнятимуться між собою на величину гістерезису. Для усунення такого явища слід сканувати поверхню взірця тільки в одному напрямі, кожний раз повертаючи зонд у попереднє положення, що призводить до збільшення часу сканування всієї поверхні.

Третім недоліком п'єзокераміки є запізнення реакції на зміну керуючої напруги – так званий крип (англ. creep – повзність, повзучість). Крип фактично означає, що розміри п'єзокераміки залежать не тільки від керуючої напруги, але і від часу, що минув після її подання: спочатку розміри змінюються стрибком, а потім плавно досягають стаціонарного значення за певний час (рис. 15.6, в). Крип утруднює задання початкової координати зонда та досягнення високих швидкостей сканування. Його можна усунути тільки шляхом часової затримки, під час якої розмір п'єзокераміки досягає свого стаціонарного значення.

Слід зауважити, що перетворювачі на основі монокристалів ніобату літію ( $\text{LiNbO}_3$ ) не мають гістерезису та крипу, однак їхній п'єзоефіцієнт дещо менший ніж у п'єзокераміки ЦТС. Крім того, охолодженням п'єзоелементів ЦТС до температури рідкого азоту (77 К) також можна позбутися гістерезису та крипу, однак п'єзоефіцієнт зменшується в  $1,5 \div 1,7$  раза.

Замість п'єзоелементів, інколи застосовують переміщувачі на основі магніострикційного ефекту. Такі магнітні системи мають достатню механічну жорсткість і забезпечують значні переміщення вздовж координат  $x$  та  $y$ . Однак під час їхньої роботи розсіюється велика кількість тепла, що призводить до проблем теплового дрейфу параметрів СТМ.

Важливою технічною проблемою в СТМ є забезпечення прецизійного переміщення зонда та взірця з метою зменшення ширини проміжку між ними для входження в межі діапазону  $z$ -п'єзоприводу (грубе зближення). Такий пристрій повинен забезпечувати плавне переміщення з точністю позиціонування до  $0,1$  мкм, не мати мертвого ходу, а також володіти високою механічною резонансною частотою та низькою добротністю.

Бінніг та Рорер у перших конструкціях СТМ для грубого зближення

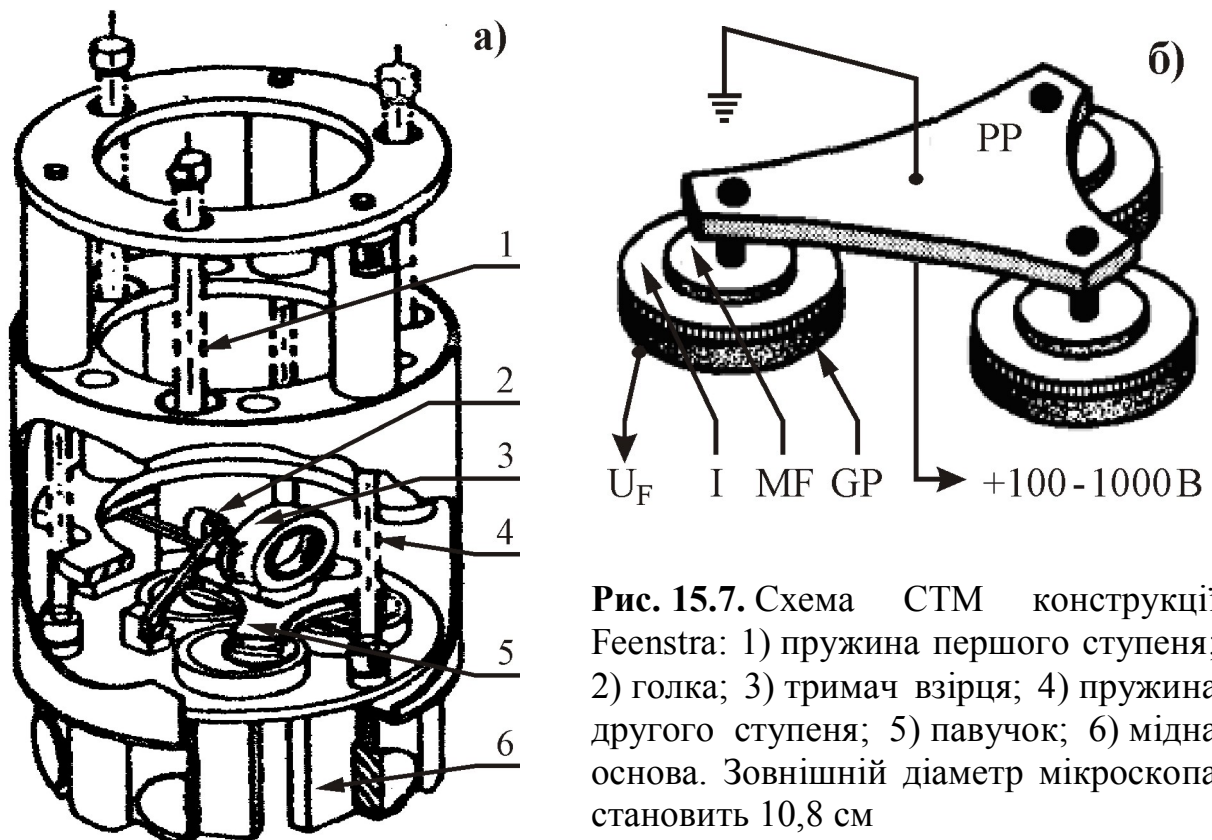


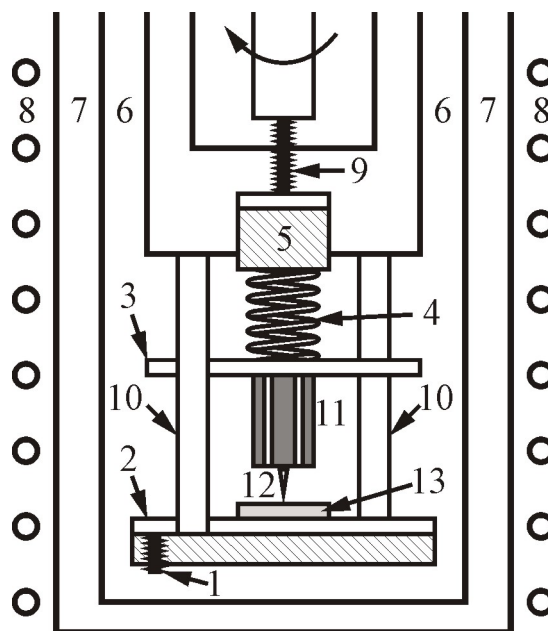
Рис. 15.7. Схема СТМ конструкції Feenstra: 1) пружина першого ступеня; 2) голка; 3) тримач взірця; 4) пружина другого ступеня; 5) павучок; 6) мідна основа. Зовнішній діаметр мікроскопа становить 10,8 см

застосували конструкцію, показану на рис. 15.7, а, так звану "блоху" або павучок. Павучок складається з п'єзоелектричної пластини PP та трьох металевих ніжок MF, на які подається керуюча напруга та які ізольовані від основи GP ізоляторами (I) з діелектричних матеріалів:  $\text{SnTiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  або ЦТС. За допомогою напруги  $U_F$  ніжки електростатично притискаються до основи, а поданням на них відповідних напруг забезпечується стискання чи розширення павучка, завдяки чому тримач взірця, розташований на верхній поверхні п'єзопластини PP, здійснює переміщення в трьох напрямках. Павучки широко використовують у надвисоковакуумних СТМ. На рис. 15.7, а показаний такий СТМ конструкції Феєнстра (R. Feenstra). Для захисту від зовнішніх вібрацій вся конструкція підвішена на двоступеневій системі пружин, а для гасіння власних коливань використовується система демпфування за допомогою вихрових струмів. У середині СТМ розташовано павучок, на якому закріплено тримач взірця та п'єзопереміщувач-трипод з голкою зонда.

До найпростіших переміщувачів належать системи мікропереміщення на базі важільного редуктора. Вони складаються зі звичайного важеля з плечима  $L$  і  $l$  та мікрометричного гвинта, переміщення якого зменшується (редукується) в  $L/l$  разів.

Також широко розповсюджені системи мікропереміщення, що складаються з мікрометричного гвинта та диференційної пружини, в яких редукція досягається за рахунок різниці коефіцієнтів жорсткості двох послідовно з'єднаних пружних елементів. На рис. 15.8 показано схему низькотемпературного СТМ, в якому використовується така система мікропереміщення. Зусилля від мікрометричного гвинта (9) передається пружиною (4) платформі

**Рис. 15.8.** Схема низькотемпературного СТМ з диференційною пружиною: 1) гвинт початкового зближення; 2) платформа взірця; 3) платформа грубого зближення; 4) пружина; 5) поршень; 6) гелієвий простір; 7) вакуумний простір; 8) обмотка магніту; 9) мікрометричний гвинт; 10) молібденові стійки; 11) п'єзотрубка сканера; 12) голка зонда; 13) взірець



грубого зближення (3), яка опирається на молібденові стійки (10). За рахунок значної різниці між коефіцієнтами жорсткості пружини ( $k_{\text{пр}}$ ) та стійок ( $k_{\text{ст}}$ ) останні подовжуються в  $k_{\text{ст}}/k_{\text{пр}}$  разів менше порівняно з переміщенням мікрометричного гвинта. Для ще грубошого зближення використовують гвинт початкового зближення (1), який переміщує платформу взірця (2) до входження в зону дії диференційної системи зближення.

Основним елементом СТМ, від якого залежить якість отриманого зображення поверхні, є голка зонда. Розмір, форма та хімічна природа вістря впливають не тільки на роздільну здатність і достовірність відображення рельєфу досліджуваної поверхні, але й на хвильову функцію електронів вістря, від якої залежить величина тунельного струму. Для виготовлення голки здебільшого використовують дріт з металів W, Ta, Au, Pt, а також сплавів PtIr, PtRh. Основними способами заточування вістря голки є електрохімічне травлення та зріз.

Електрохімічне травлення застосовують здебільшого для вольфраму та танталу. Цей спосіб достатньо відпрацьований і використовувався для виготовлення емітерів іонних мікропроекторів. Він полягає в електрохімічному травленні за допомогою відповідного електроліту (для вольфраму – розчин КОН) ділянки дроту, який розтягують з фіксованою силою. Внаслідок проходження електричного струму в місці контакту електроліту і дроту відбувається розчинення металу та стоншення дроту. Якщо товщина перетравлюваної ділянки стає надто малою, то відбувається одночасне розірвання дроту та електричного кола, внаслідок чого процес травлення припиняється. В результаті отримують дві голки, зазвичай конічної форми. Підбором параметрів травлення можна отримати голку необхідної форми та гостроти. Наприклад, зонд, отриманий таким способом з вольфрамового дроту діаметром 0,2 мм, може мати вістря з радіусом закруглення вершини близько 100 Å.

Для м'яких металів, таких, як золото, платина та їхні сплави, здебільшого застосовують зріз дроту за допомогою звичайних ножиць. Перерізання

здійснюють під кутом  $45^\circ$ , одночасно розтягуючи дріт з фіксованою силою. Внаслідок розриву на кінцях відрізків утворюється витягнене вістря з нерівним краєм та з численними виступами. Зазвичай найдовший з них має довжину на декілька сотень ангстрем більшу від інших і власне він буде робочим у зонді. Такий спосіб застосовується практично в усіх лабораторіях та майже завжди забезпечує атомарну роздільну здатність.

Вольфрамові голки мають ряд переваг порівняно із золотими чи платиноїридєвими. Вони міцніші, не пошкоджуються у разі випадкового дотикання до поверхні взірця, забезпечують стабільніші результати та мають великий термін роботи. Крім того, такі голки достатньо прості у виготовленні. Однак на відміну від голок з благородних металів, вольфрамові голки не можуть працювати у повітряному середовищі, оскільки вольфрам за кімнатних температур швидко окиснюється. Танталові голки стабільніші, однак також окиснюються за температур  $300 \div 400^\circ\text{C}$ .

До альтернативних методів виготовлення голки належить іонно-промене-неве травлення в потоці іонів аргону, спрямованому дотично до вістря. Є повідомлення про виготовлення голок СТМ з використанням вуглецевих нанотрубок, вирощених на зрізі ніхромового дроту. Згідно з експериментальними результатами, отриманими на тестовій гратці, радіус заокруглення при вершині вістря такої голки становив 60 нм, а кут збіжності –  $20^\circ$ . Ще одним способом загострення є температурний відпал голки в поєднанні з сильним електричним полем поблизу її вістря. Такий спосіб базується на тому, що в об'ємноцентрованих кубічних кристалах найменшою поверхневою енергією характеризуються грані (110). Полікристалічні голки завжди містять монокристали металу на кінці вістря, які таким способом можна загострити до піраміди, обмеженої площинами (110).

## **15.2. Атомно-силовий та інші види зондових мікроскопів**

Ідеї мікрозондування, закладені в СТМ, стали потужним поштовхом до створення нових методів мікроскопічних досліджень та приладів: атомно-силового (АСМ), ближньопольного оптичного (БОМ), скануючого ємнісного (СЕМ) та балістичного електронно-емісійного (БЕЕМ) мікроскопів, а також скануючого тунельного потенціометра (СТП).

Розглянемо принципи побудови та конструктивні особливості АСМ, який може вимірювати надзвичайно малі міжатомні сили. Такі сили (притягування чи відштовхування) виникають внаслідок взаємодії Ван-дер-Ваальса між атомами вістря та взірця і мають величину приблизно  $10^{-8} \div 10^{-9}$  Н. У звичайному СТМ ці сили також виникають, однак вони жодним чином не впливають на величину тунельного струму. В АСМ для вимірювання сил атомної взаємодії використовують мікроскопічні пружні елементи (пружини), величину вигину яких можна контролювати. Простий розрахунок сили взаємодії між атомами взірця та вістря дає величину порядку  $1 \text{ eV}/\text{Å}$  ( $\approx 10^{-9}$  Н). Жорсткість урівноважуючої пружини повинна відповідати градієнту цієї сили, тобто мати величину приблизно  $10^{-9} \text{ Н}/\text{Å}$  (10 Н/м). Такі пружини з використанням сучасної мікротехнології можна виготовити з різноманітних

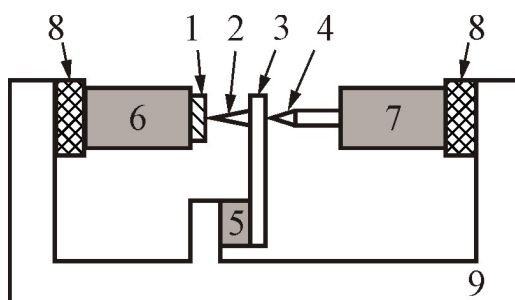


матеріалів, у тому числі тонких дротинки чи плівок. Маса пружини повинна бути якомога меншою, щоб її резонансна частота  $2\pi(R/m)^{1/2}$  була достатньо високою ( $> 2 \div 3$  кГц) для ефективного демпфування зовнішніх вібрацій.

АСМ зазвичай працює в режимі сталої сили взаємодії, тобто будь-яка зміна цієї сили компенсується шляхом контролю відстані вістря-взірець за допомогою системи зворотного зв'язку. Існує два основні методи реєстрування вигину врівноважуючої пружини: оптичний та за допомогою додаткового тунельного вістря.

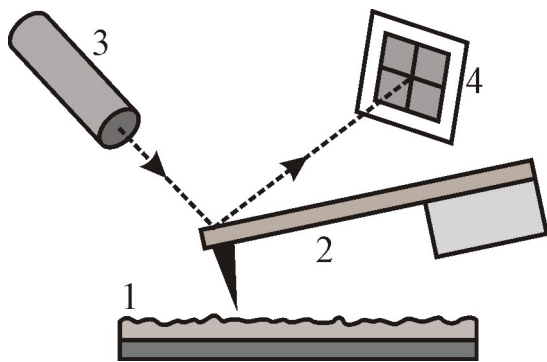
Класичний АСМ, створений Біннігом, Квейтом (С. F. Quate) та Гербером (Ch. Gerber) 1986 року, являє собою систему з двох п'єзокерамічних сканерів, один з яких використовується для переміщення взірця (1), а другий – для додаткового тунельного вістря (4) (див. рис. 15.9). П'єзосканер (6), на якому розміщений взірець, використовується для його переміщення та сканування в площині, а z-п'єзоелемент (5) – для сканування в напрямі z, перпендикулярному поверхні взірця. П'єзосканер СТМ (7) підтримує незмінним тунельний проміжок між тильним боком консолі та тунельним вістря, забезпечуючи сталий тунельний струм між ними. При цьому напруга на п'єзосканері СТМ одночасно подається також на z-п'єзоелемент і керує переміщенням консолі перпендикулярно до поверхні взірця. Реєструючи цю напругу для кожної точки (x, y) поверхні взірця, отримують його АСМ-зображення.

**Рис. 15.9.** Схема АСМ Бінніга з використанням додаткового тунельного вістря: 1) взірець; 2) діамантове вістря АСМ; 3) консоль із золотої фольги; 4) золоте тунельне вістря; 5) z-п'єзоелемент АСМ; 6) xy-п'єзосканер АСМ; 7) z-п'єзосканер СТМ; 8) гвинти грубого зближення; 9) станина приладу

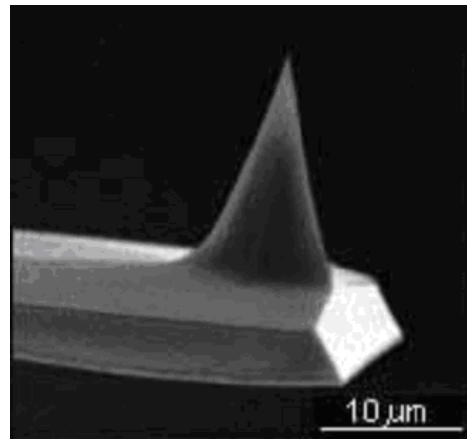


У сучасних АСМ здебільшого використовують оптичний метод контролю вигину консолі зонда, як показано на рис. 15.10. Випромінювання напівпровідникового лазера фокусують на тильному боці консолі, а відбитий промінь спрямовують у центр фоточутливої зони чотирисекційного фотодіода. Будь-яке відхилення вістря (консолі) від положення рівноваги призведе до зміни сигналів кожного з чотирьох фотодіодів, що можна використати для формування сигналу зворотного зв'язку чи реєстрування величини сили атомної взаємодії. При цьому така система відслідковує не тільки вертикальні переміщення вістря, які спричиняють поперечний вигин консолі, але й бічні, які призводять до появи крутильного моменту, що збігається з віссю консолі.

Для сканування поверхні взірця використовують зондові сенсори, які являють собою поєднання пружного елемента (консолі) та голки і називаються кантілеверами (англ.: cantilever – консольна балка, яка жорстко



**Рис. 15.10.** Схема оптичного реєстрування вигину консолі: 1) взірець; 2) консоль; 3) напівпровідниковий лазер; 4) чотирисекційний фотодіод



**Рис. 15.11.** ТЕМ-зображення кантилевера АСМ, виготовленого з кремнію

закріплена з одного боку). Кантилевер може бути збірним, тобто виготовлятися з різних матеріалів, наприклад, із золотої фольги та діамантової голки, як у схемі АСМ Бінніга (рис. 15.9), однак сучасні кантилевери виготовляють методами фотолітографії з тонких шарів легованого кремнію чи його оксиду  $\text{SiO}_2$ . Рис. 15.11 демонструє електронно-мікроскопічне зображення такого кантилевера.

АСМ, на відміну від СТМ, дозволяє досліджувати будь-які матеріали, в тому числі непровідні. Його зручно використовувати для дослідження таких матеріалів, як графен, BN, ізолюючі покриття на Si, GaAs тощо. Якщо виготовити вістря з феромагнітного матеріалу, то також можна вивчати магнітну структуру матеріалів з роздільною здатністю в декілька десятків нанометрів з одночасним дослідженням рельєфу та електронних характеристик їхньої поверхні.

**Скануюча тунельна потенціометрія (СТП)** використовується для дослідження процесів перенесення електронів у конденсованих середовищах. Вона дозволяє отримувати не тільки топографію поверхні, але й розподіл на ній електричного потенціалу, що дає відповідне уявлення щодо провідності зернистих структур, дефектів і меж розділу між ними. Досліджуваний взірець повинен містити два електроди, між якими подають постійну напругу, а розподіл потенціалу між ними досліджують за допомогою звичайного СТМ. Відмінність полягає лишень у тому, що до тунельного проміжку вістря-взірець прикладають змінну напругу, внаслідок чого тунельний струм міститиме дві складові: постійну та змінну. Змінна складова через коло зворотного зв'язку використовується для підтримування сталого тунельного проміжку, а постійна складова містить значення локального потенціалу поверхні в точці під вістря голки.

**Ближньопольний оптичний мікроскоп (БОМ)** було запропоновано Дітером Полем (D. W. Pohl) 1982 року практично одразу ж після відкриття СТМ. З його допомогою суттєво підвищують роздільну здатність оптичного

мікроскопа, яка, як відомо, обмежена довжиною хвилі видимого спектру. В основі роботи цього мікроскопа використовують явище проходження світла через субхвильові діафрагми, тобто отвори з діаметром, набагато меншим від довжини хвилі видимого світла. Відповідно до законів квантової механіки світло здатне проникнути в такий малий отвір на відстань, що відповідає розмірам отвору. Якщо в межах цієї відстані, в так званому "ближньому полі", помістити досліджуваний взірець, то відбите від нього світло дасть видимий сигнал. Оскільки густина світлової енергії за отвором залежить від відстані отвір-взірець і діелектричної сталої середовища, то інтенсивність відбитого світла визначатиметься топографією поверхні взірця та його складом. Відстань між отвором і поверхнею взірця можна регулювати за електронним тунельним струмом з використанням принципу СТМ. (Подібним чином також можна реєструвати світло, що проходить через тонкий взірець). Хоча роздільна здатність БОМ значно нижча, ніж в СТМ ( $\approx 150 \text{ \AA}$ ), однак цей метод має великі можливості для дослідження не тільки топографії поверхні, але й оптичних взаємодій у мікроскопічному масштабі.

### **15.3. Застосування СТМ для дослідження реконструкції та електрофізичного діагностування поверхні кремнію і арсеніду галію**

Одним з яскравих досягнень СТМ є встановлення атомних конфігурацій поверхні кремнію та арсенід галію, основних напівпровідникових матеріалів сучасної електроніки. Такі результати надзвичайно важливі для розуміння процесів, що відбуваються в приповерхневих шарах цих матеріалів під час оброблення їх різними методами та можуть використовуватися для вдосконалення технології формування і методів електрофізичного діагностування структур ВІС.

Кристалічні ґратки основних напівпровідникових матеріалів достатньо відомі, однак вони спостерігаються тільки в об'ємі монокристала. На його поверхні слід очікувати іншу картину. Наприклад, внаслідок розколювання монокристала зв'язки між атомами утворюваних поверхонь розриваються, а електронні пари, що брали участь в їх утворенні, розпадаються на окремі електрони. Для кристалу така ситуація енергетично не вигідна, тому вільні електрони атомів поверхні будуть утворювати зв'язки між парами сусідніх атомів, внаслідок чого ці атоми зближуватимуться між собою. Така атомна пара називається димером. У результаті такої взаємодії на поверхні змінюється порядок кристалічної ґратки і відбувається реконструкція, тобто утворюється нова надструктура.

Одночасно відбувається ще один процес – релаксація поверхні. В ідеальному кристалі сили, що діють на атоми окремого шару з одного боку об'єму, зрівноважуються силами з іншого боку об'єму. Внаслідок розколювання кристала, на атоми приповерхневих шарів буде діяти незрівноважена сила, спрямована до об'єму, тому кристалічна ґратка перебудується і в цьому напрямі. Передбачити, яка конфігурація надструктури утвориться внаслідок розколювання, надто важко, часто вона визначається наступною технологією оброблення поверхні взірця.

Упродовж 30 років однією з суперечливих проблем фізики поверхні була структура поверхні Si (111). Дослідженнями дифракції повільних електронів було встановлено, що реконструкція цієї поверхні характеризується періодом, який у 7 разів перевищує період об'ємної ґратки та містить 49 атомів, тому її називають структурою Si (111) - 7×7. Детальне розміщення атомів у такій комірці залишалось невстановленим, а численні теорії часто суперечили одна одній.

Бінніг і Рорер поставили крапку в цій суперечці. Практично одразу ж вони застосували винайдений ними СТМ для отримання зображення цієї структури. І хоча перше отримане зображення поверхні насправді стосувалось структури Au (110) - 1×2, саме зображення структури поверхні Si (111) - 7×7 Бінніг і Рорер вважали своїм найкращим результатом. Вони встановили, що тільки одна з запропонованих моделей – адатомна модель Харрисона (V. Harrison) достатньо добре узгоджувалася з експериментом. На рис. 12, а показано атомарне СТМ-зображення реконструкції поверхні Si (111) - 7×7, яке можна зустріти практично в будь-якому підручнику з тунельної мікроскопії. Як можна помітити, характерними особливостями цього зображення є ромбічна елементарна комірка, кутові ямки та 12 виступів, що відповідають адатомам.

Дещо пізніше К. Такаянагі (К. Takayanagi) на основі результатів ТЕМ-досліджень запропонував власну модель структури Si (111) - 7×7, яка враховує реконструкцію не тільки верхнього шару атомів, але й глибших шарів, та яка повністю узгоджується з експериментальними даними. На сьогодні така модель вважається загальноприйнятною, а структуру поверхні Si (111) - 7×7 використовують для перевірки можливостей СТМ.

Хамерс (R. J. Hamers), аналізуючи СТМ-зображення, вказав на кореляцію геометричної та електронної структури поверхні Si та зв'язав

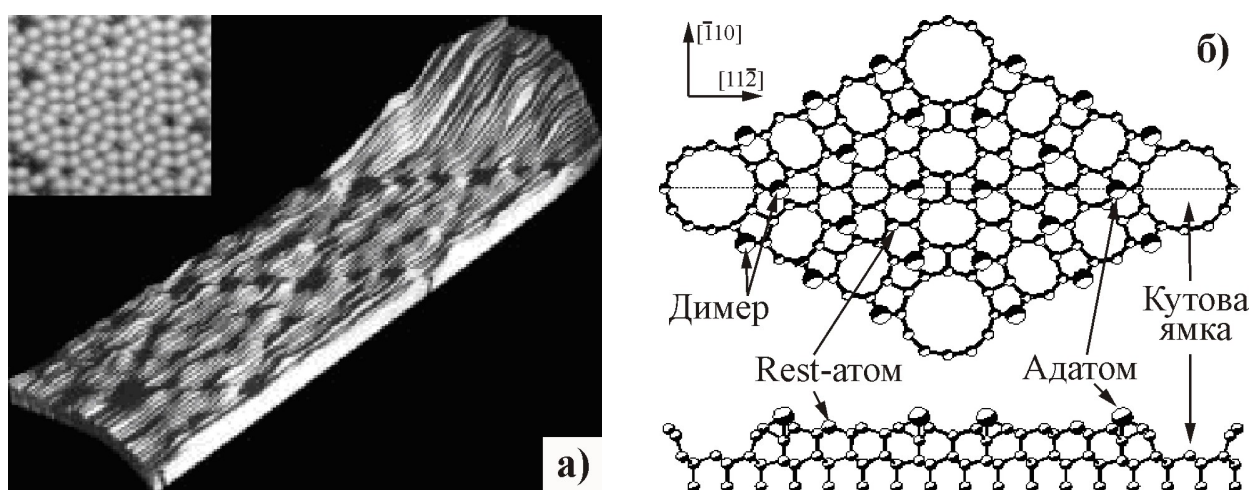
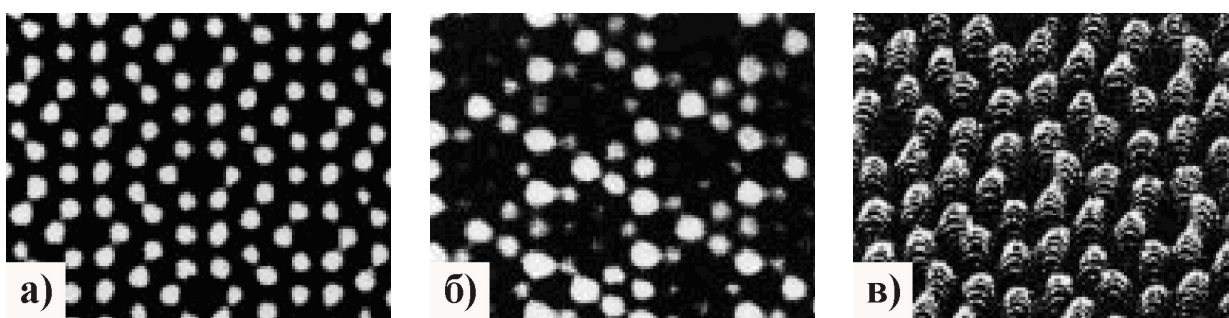


Рис. 15.12. а) СТМ-зображення реконструйованої поверхні Si (111) - 7×7. На вставці – це ж зображення після фільтрування сигналу та математичного опрацювання; б) DAS-модель Такаянагі. Нижня частина рисунка відповідає профілю структури вздовж довшої діагоналі елементарної комірки

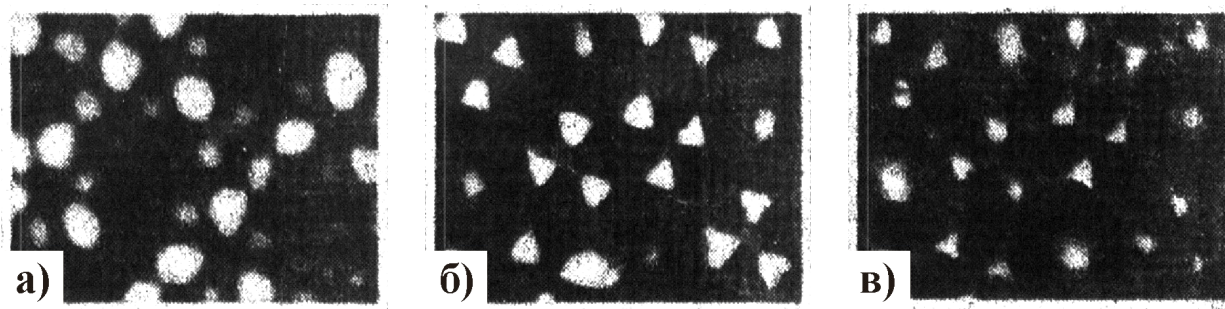
поверхневі стани, що визначають зондову нестабільність з конкретним положенням атомів. Дійсно, якщо спостерігати СТМ-зображення за різних значень напруги зміщення вістря-взірець  $U_T$  або реєструвати величину тунельного струму з вимкненим колом зворотного зв'язку, то можна отримати картину розподілу обірваних зв'язків та енергії електронів у зоні провідності, валентній зоні чи в локалізованих станах. Така методика називається скануючою тунельною спектроскопією (СТС) і полягає у вимірюванні залежності  $f(U_T) = dI_T/dU_T$ , яка безпосередньо визначається локальною густиною станів поблизу рівня Фермі.

Змінюючи величину  $U_T$ , можна отримати різні СТМ-зображення однієї і тієї ж ділянки поверхні. При цьому виступи (світлі місця) на зображеннях незаповнених станів (рис. 15. 13, а) зумовлені тунелюванням в зону провідності через обірвані зв'язки адатомів, а впадини (темні місця) на зображеннях заповнених станів (рис. 15. 13, б) визначаються тунелюванням електронів з валентної зони чи локалізованих станів через обірвані зв'язки rest-атомів та атомів у кутових ямках.

Такі СТМ-зображення вже не відображають самі атоми, а тільки розподіл довкола них густини електронів з різною енергією. Оскільки



**Рис. 15. 13.** СТМ-зображення поверхні Si(111) - 7×7 за різних напруг зміщення. а) Зображення незаповнених станів ( $U_T = +2,4$  В), електрони тунелюють з вістря у взірець; б) зображення заповнених станів ( $U_T = -2,4$  В), електрони тунелюють з взірця у вістря; в) зображення незаповнених станів ( $U_T = +1,6$  В), отримане в режимі лінійної шкали

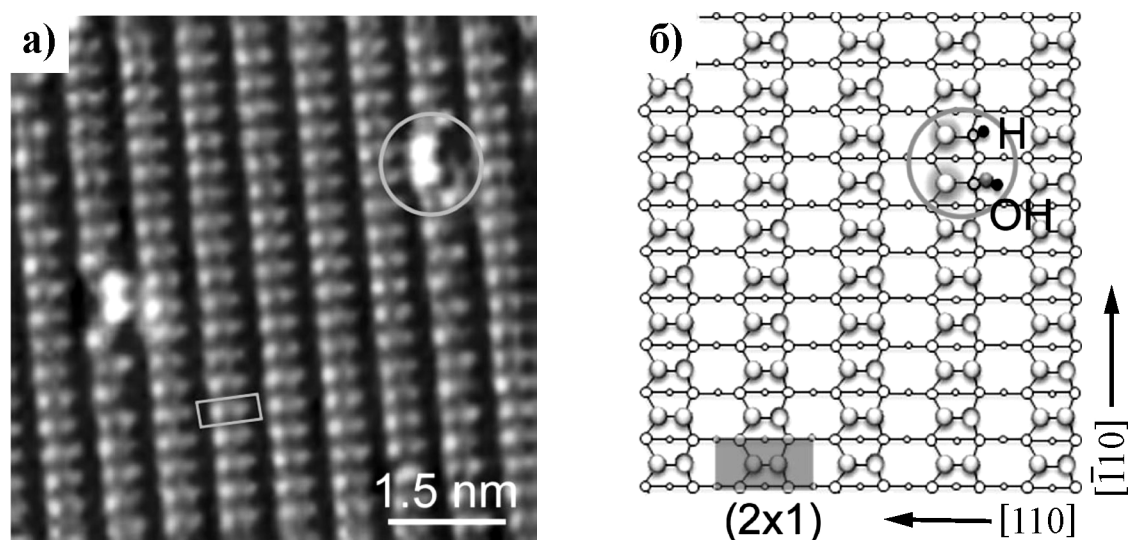


**Рис. 15.14.** СТМ-зображення заповнених станів на поверхні кремнію Si(111) - 7×7: а) в околиці адатомів ( $U_T = -0,35$  В); б) стани зі змінними зв'язками ( $U_T = -0,8$  В); в) стани з валентними зв'язками Si-Si ( $U_T = -1,7$  В)

отримання СТМ-зображення завжди передбачає ненульове значення напруги  $U_T$  (інакше не буде проходити тунельний струм), то результат сканування тільки певною мірою відображає реальну поверхню. З одного боку така обставина підвищує інформативність СТМ-зображень, а з іншого – сильно затрудняє розшифрування дійсних поверхневих атомних структур.

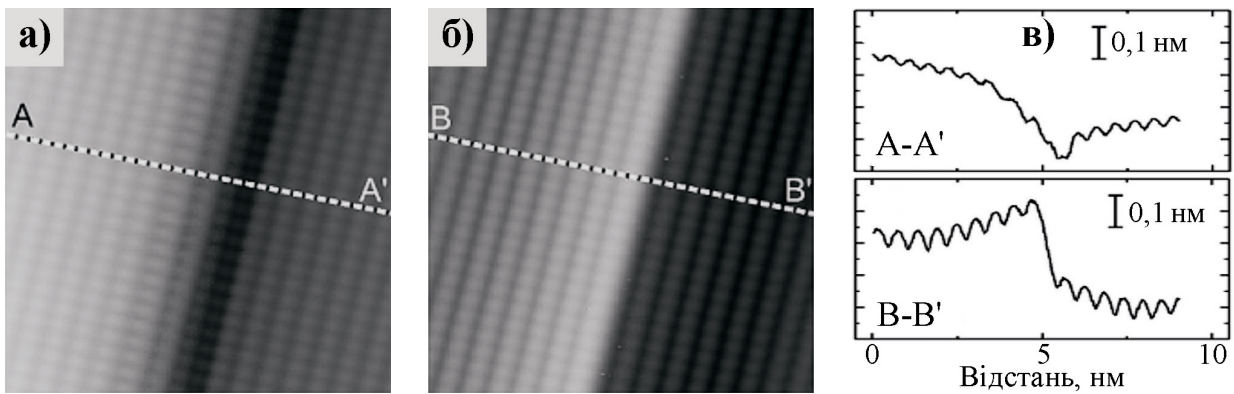
На рис. 15.14 показано ряд послідовних зображень заповнених станів поверхні Si (111) -  $7 \times 7$  для різних значень напруги вістря-взірець. Залежно від величини цієї напруги можна спостерігати зображення заповнених електронних станів з різними типами зв'язків.

Структура Si (111) -  $7 \times 7$  цікава здебільшого з теоретичної точки зору, оскільки для формування приладів сучасної мікроелектроніки, в тому числі структур ВІС, використовують кремній орієнтації (001). Перші СТМ-дослідження такої поверхні було здійснено 1985 року Тромпом (R.M. Tromp), який встановив, що основну структуру поверхні Si (001) -  $2 \times 1$  утворюють тільки симетричні димери Si-Si, що орієнтуються вздовж напрямку  $[110]$  та розташовуються на поверхні паралельними рядами вздовж напрямку  $[\bar{1}10]$ , як показано на рис. 15.15.



**Рис. 15.15.** а) СТМ-зображення заповнених станів поверхні Si (001) -  $2 \times 1$ . Ідеальна структура має симетричні ряди димерів, тоді як світлі виступи зумовлені дисоціацією молекули води на двох сусідніх димерах (С-дефект); б) схема утворення димерів та С-дефекту

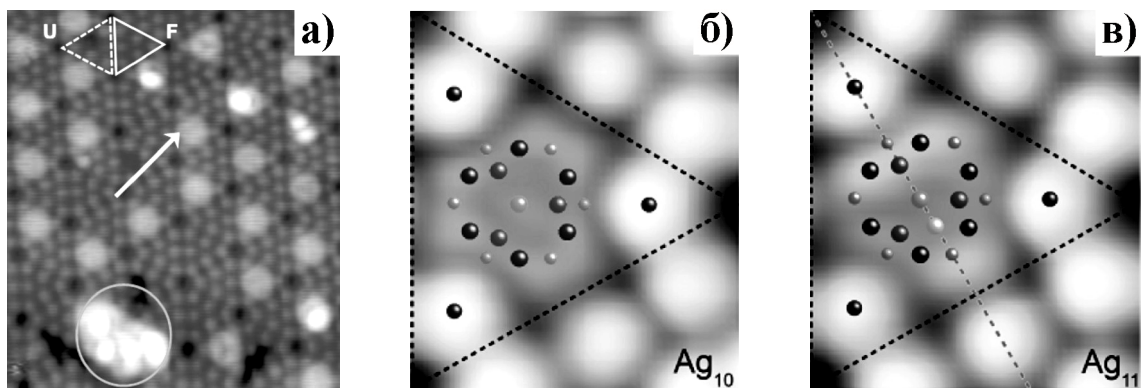
Обірвані зв'язки атомів, які утворюють димери, проявляються у вигляді локалізованих станів. Такі зв'язки є достатньо активними, вони можуть сприяти адсорбції інших атомів чи молекул на поверхні кремнію. Наприклад, молекули води дисоціюють на поверхні з утворенням двох фрагментів Si-H та Si-OH, що розташовуються на одному димері чи окремих атомах двох сусідніх димерів, так званий С-дефект. Такий приклад свідчить про високу інформативність СТМ для попереднього діагностування поверхні пластин, на яких формують структури ВІС.



**Рис. 15.16.** СТМ-зображення сходинок на GaAs (110), отримане для: а) незаповнених станів ( $U_T = +2,0$  В); б) заповнених станів ( $U_T = -2,0$  В). в) СТМ-профіль уздовж перерізів А-А' та В-В'

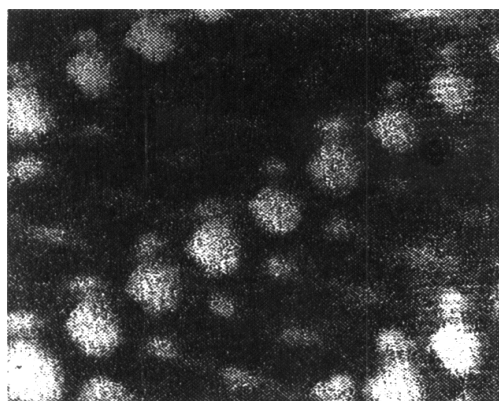
Реконструкція поверхні напівпровідникових сполук  $A^{III}B^V$  зумовлена наявністю на цій поверхні двох типів атомів. Зокрема для GaAs (110) вона дещо подібна до реконструкції поверхні Si (001) -  $2 \times 1$  з тією різницею, що тут пари атомів Ga-As відіграють ту ж роль, що й димери на поверхні Si. Однак, залежно від потенціалу зонда, можна отримати зображення тільки одного виду атомів – Ga або As. Рис. 15.16 демонструє два СТМ-зображення для заповнених (а) і незаповнених (б) станів структури GaAs (110) -  $1 \times 2$ , отримане для однієї і тієї ж ділянки поверхні, на якій розміщена атомна сходинок. Також показані сигнали СТМ вздовж ліній А-А' та В-В', які збігаються з напрямом [001]. За допомогою отриманих зображень можна оцінити геометричні параметри структури поверхні та електронні характеристики зв'язків між Ga і As. Ці дані особливо важливі для вибору типу капсулюючих покриттів GaAs в технології формування шаруватих структур резонансно-тунельних транзисторів.

Всі описані вище дослідження Si та GaAs демонструють можливості застосування СТМ для отримання інформації щодо атомної структури



**Рис. 15.17.** СТМ-зображення кластерів атомів срібла, осаджених на поверхні Si (111) -  $7 \times 7$  (а) та модель розташування кластерів  $Ag_{10}$  (б) і  $Ag_{11}$  (в) в межах ФНУР. Стрілка вказує на звичайний кластер, в колі – декілька звичайних кластерів об'єднані в один, який є зародком плівки

реконструйованих поверхонь, що важливо для вивчення зарядового поверхневого стану цих матеріалів. Однак не менш важливим є дослідження поведінки шарів металів на поверхні Si (111), зокрема Ag, Ni, Al, Au та In, більша частина яких утворює бар'єрні структури Шотткі. Наприклад, осадження атомів срібла починається з формування на поверхні кремнію кільцеподібних кластерів  $Ag_{10}$  чи  $Ag_{11}$ , які здебільшого розташовуються в FNUP, так званих дефективних половинках елементарної комірки поверхні Si (111) -  $7 \times 7$  (рис. 15.17). Досліджуючи структуру плівки Ag на межі розділу з поверхнею кремнію, вплив на неї часу та температури відпалу, можна оцінити швидкість зародкоутворення та динаміку формування металевого шару.



**Рис. 15.18.** Топографічне СТМ-зображення поверхні епішару n-GaAs, сформованого газозфазною епітаксією з використанням сполук ТМГ і ТЕМ

За допомогою СТМ також можна діагностувати якість нарощених епітаксійних шарів та оцінити їхні характеристики. Рис. 15.18 демонструє топографічне СТМ-зображення епішару n-GaAs, осадженого з використанням газозфазної епітаксії на основі органічних сполук ТМГ та ТЕМ (триметил галію та триетил арсену).

В більшості наведених вище прикладів площа СТМ-зображень не перевищує декількох сотень ангстрем, тоді як сучасні потреби наноелектроніки вимагають атомарної роздільної здатності поверхні напівпровідника, діелектрика чи металу в межах деякої протяжної локальної ділянки тестової структури. Таке мале поле зображення обмежує застосування СТМ для електрофізичного діагностування суб- і наноструктур. Однак уже є ряд публікацій, в яких описані конструкції СТМ, що забезпечують переміщення в напрямках  $x$  та  $y$  більш ніж на 20 мкм, а в  $z$ -напрямі – в межах  $\pm 4$  мкм. СТМ з такими розширеними діапазонами сканування можна застосовувати в техніці дослідження великих локальних поверхонь, зокрема технологічно оброблених поверхонь підкладок Si та GaAs у суб- та нанотехнології структур ВІС.

#### **15.4. СТМ- та АСМ-дослідження лазерної кластеризації карбону**

Завдяки великій кількості стабільних і метастабільних модифікацій та високих активаційних бар'єрів між ними, вуглецеві плівки є основою широкого класу матеріалів, перспективних у технології мікроелектронних приладів, зокрема структур ВІС. Їх широко використовують для формування антикорозійних, зносостійких та міжшарових високостабільних діелектричних покриттів. У цьому підрозділі розглянемо результати досліджень таких плівок, сформованих на кремнієвих підкладках за допомогою імпульсного лазерного осадження, магнетронного розпилення графітової мішені в різних середовищах та осадження зі спрямованих іонно-плазмових

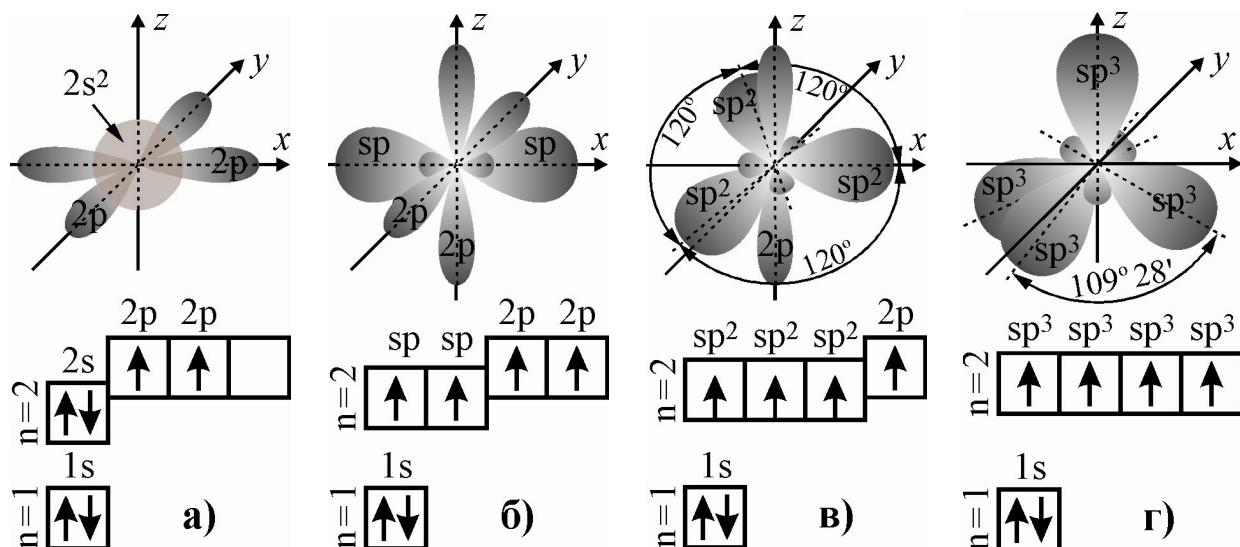


потоків, отриманих із парів циклогексану  $C_6H_{12}$ , пропану  $C_3H_8$ , толуолу  $C_7H_8$  і ацетилену  $C_2H_2$ .

Вуглець або карбон, як його прийнято називати, проявляє широкий спектр структур та властивостей у технологічному процесі формування плівок для структур ВІС. Він може набувати декількох кристалічних та великої кількості некристалічних форм завдяки різноманітним типам зв'язку та різного ступеня розвпорядкування. Різноманітність вуглецевих матеріалів виникає завдяки критичній залежності їхніх фізичних властивостей від виду електронного зв'язку: поєднання графітоподібного ( $sp^2$ ) та діамантоподібного ( $sp^3$ ) зв'язків у різних співвідношеннях. Велика кількість зв'язаних карбонів, від монокристалічного графіту до аморфного вуглецю, проявляють різний ступінь графітоподібного ( $sp^2$ ) порядку. Будь-який аморфний вуглець завжди має суміш зв'язків  $sp^2$  і  $sp^3$ , інколи також  $sp$ , зумовлених деякою домішкою водню. Довільна модифікація відносного надлишку кожного типу зв'язку (так звана гібридизація) пов'язується зі зміною густини станів та енергії забороненої зони, що зумовлює таку різноманітність структур і властивостей. Тому насамперед детально розглянемо явище гібридизації.

Ковалентні зв'язки, які утворюються електронами багатовалентних атомів, завжди мають просторову напрямленість, а кути між такими зв'язками називаються валентними. Електрони, що утворюють ковалентний зв'язок, часто перебувають в різних енергетичних станах: одному відповідає  $s$ -, а другому –  $p$ -орбіталь. Виглядає логічним, що міцність (сила) зв'язків у молекулі повинна залежати від того, які пари електронів утворюють цей зв'язок, однак дослідження показують, що всі зв'язки рівноцінні. Таке явище, тобто однакова міцність зв'язків, пояснюється гібридизацією атомних валентних орбіталей, що означає їхнє зміщення і вирівнювання за формою та енергією. В цьому разі початкові форми та енергії електронних орбіталей атома видозмінюються; в результаті утворюються нові гібридні електронні орбіталі однакової форми та енергії. Гібридна орбіталь асиметрична і сильно витягнута в один бік від ядра. Розрізняють три основні види гібридизації:  $sp$ ,  $sp^2$  та  $sp^3$  (рис 15.19), за допомогою яких можна якісно пояснити утворення різних сполук карбону. Хімічний зв'язок з участю електронів гібридних орбіталей міцніший, ніж зв'язок з участю негібридних (чистих)  $s$ - та  $p$ -орбіталей, оскільки гібридні орбіталі більше перекриваються.

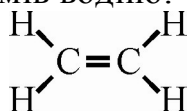
В основному стані (рис. 15.19, а) на зовнішній оболонці атом карбону має два спарених  $2s$ - та два неспарених  $2p$ -електрони, тобто в сполуках теоретично може бути двовалентним. Однак така валентність для карбону нехарактерна, оскільки він легко переходить у збуджений стан, в якому всі електрони зовнішньої оболонки є неспарені. При цьому спарені  $2s$ -електрони розпадаються: один з них переходить в  $2p$ -електрон, орбіталь якого розташовується вздовж осі  $z$ . Такий атом карбону може утворювати вже 4 електронні зв'язки, тобто є чотиривалентним. Другий  $2s$ -електрон бере участь у гібридизації з одним, двома чи трьома  $2p$ -електронами. Вид гібридизації залежить від приєднаних атомів і визначається мінімальною сумарною енергією зв'язків у молекулі.



**Рис. 15.19.** Будова валентних атомних орбіталей атома карбону: а) в основному стані, б)  $sp$ -, в)  $sp^2$ - та г)  $sp^3$ -гібридизація орбіталей у разі утворення ковалентних хімічних зв'язків

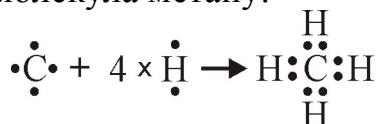
В молекулі ацетилену  $C_2H_2$  два збуджених неспарених електрони (один  $2s$  та один  $2p$ ) гібридизуються в два  $sp$ -електрони, які розташовуються вздовж осі  $x$  (рис. 15.19, б). Пара таких  $sp$ -електронів (по одному від кожного з атомів карбону) утворює  $sp$ -зв'язок (так званий  $\sigma$ -зв'язок), тоді як інша пара  $sp$ -електронів бере участь у приєднанні атомів водню, утворюючи з кожним з них  $s-sp$ -зв'язки, валентний кут між якими становить  $180^\circ$ . Неспарені  $2p$ -електрони одного атома карбону утворюють  $p-p$ -зв'язки (так звані  $\pi$ -зв'язки) з  $2p$ -електронами іншого атома карбону. В результаті такої взаємодії між атомами карбону виникає три зв'язки: один  $sp-sp$  та два  $p-p$  ( $H-C\equiv C-H$ ).

$sp^2$ -гібридизація (рис. 15.19, в) спостерігається, наприклад, у молекулі етилену  $C_2H_4$ . Тут один неспарений  $2s$ - та два неспарених  $2p$ -електрони атома карбону гібридизуються в три  $sp^2$ -електрони, орбіталі яких розташовуються в одній площині ( $xy$ ), а кути між ними становлять  $120^\circ$ . Орбіталь третього  $2p$ -електрона залишається без зміни і розташовується перпендикулярно до них (вздовж осі  $z$ ). Між атомами карбону виникає два зв'язки: один  $sp^2-sp^2$  та один  $p-p$ , тоді як інші  $sp^2$ -електрони (по два від кожного з атомів) беруть участь в приєднанні чотирьох атомів водню:



Такий тип гібридизації характерний також для ароматичних вуглеводнів (з бензольним кільцем) та кристалічного графіту.

Чотири атоми водню може приєднати і один атом карбону. Власне в такий спосіб утворюється молекула метану:



З точки зору симетрії всі зв'язки в молекулі однакові, тобто всі неспарені збуджені електрони (один s та три p) гібридизуються в чотири однакові  $sp^3$ -електрони (рис. 15.19, г). Всі кути між  $sp^3$ -орбіталями (валентні кути) також однакові та становлять  $109^\circ 28'$ . З геометричної точки зору атоми водню розташовуються у вершинах правильного тетраедра, а атом карбону – в його центрі.  $sp^3$ -зв'язок належить до найміцніших; він спостерігається в багатьох органічних сполуках та монокристалах, зокрема в діаманті.

Таким чином, тип ковалентного зв'язку між атомами, від якого залежать різноманітні властивості матеріалів, можна описати в термінах гібридизації електронних орбіталей атомів. Оскільки валентні кути між гібридизованими орбіталями визначають структуру матеріалу, то локальні зміни гібридизації в атомах тонкоплівкових шарів структур ВІС призводять до утворення фаз, які прийнято називати кластерами. Для дослідження процесу кластеризації на сучасному етапі застосовують різноманітні методи, однак найбільш інформативними є скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) та атомна силова мікроскопія (АСМ).

Розглянемо результати досліджень кластеризації карбону, сформованого за допомогою імпульсного лазерного осадження (ІЛО). Цей технологічний процес уже понад 20 років успішно використовують для синтезу сполук карбону як у вакуумі, так і за умов низького тиску буферного газу. Завдяки ІЛО можна в широких межах контролювати процес кластеризації та ступінь структурного розвпорядкування, тобто співвідношення між  $sp^2$ - та  $sp^3$ -фазами. На теперішній час синтез вуглецевих плівок ще не достатньо вивчений, зокрема не повністю встановлено вплив на структуру та параметри таких плівок умов їх формування: середовища (інертного газу чи суміші газів), тиску (високого та пониженого), температури підкладки, методики осадження (за допомогою лазера, магнетрона чи спрямованого іонно-плазмового потоку) та інших чинників, від яких залежить молекулярна структура кластерів та їхня коалесценція (злиття, укрупнення) на поверхні підкладки. В цьому дослідженні мова йтиме про морфологічні та структурні властивості вуглецевих плівок, отриманих за допомогою ІЛО в атмосфері буферного інертного газу (Ar, He) під високим тиском. Також на структуру осаджених вуглецевих плівок та їхні електрофізичні властивості впливають умови лазерної абляції, тобто видалення атомів та іонів карбону з опроміненої лазером мішені, утворення плазми та взаємодія шлейфу інжекттованих частинок між собою і з буферним газом.

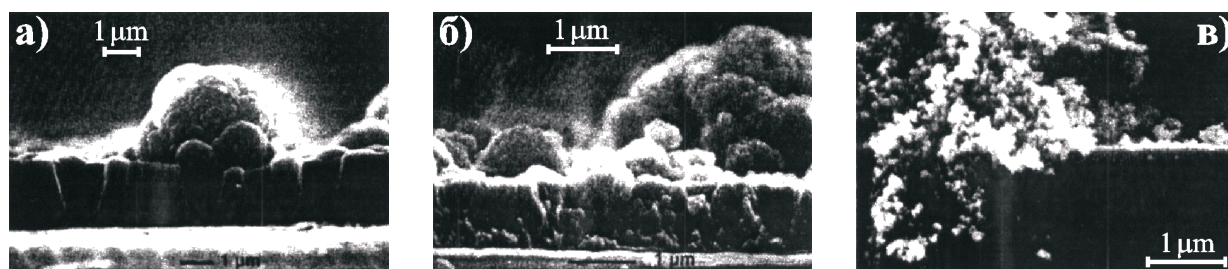
Вуглецеві плівки осаджувались за кімнатної температури та тиску  $P_{\text{He, Ar}} = 0,6; 30; 50; 60; 70; 250; 2000$  Па на хімічно очищені в перекисно-аміачній суміші підкладки Si(100) марки КЭФ-4,5 та КДБ-10. Початкове, базове значення тиску  $P_{\text{He, Ar}}$  становило  $10^{-4}$  Па. Для розпилення використовували мішені з високоорієнтованого, особливочистого (99,99%) піролітичного графіту, який піддавали лазерній абляції імпульсами ексімерного лазера KrF з довжиною хвилі  $\lambda = 248$  нм, тривалістю імпульсів  $\tau = 20$  мс та частотою  $f = 10$  Гц. Кут падіння лазерного випромінювання на мішень становив  $\Theta = 45 \pm 15^\circ$ , а густина енергії –  $8,5 \div 20$  мВт/мм<sup>2</sup>. Середня швидкість

осадження вуглецевих плівок становила  $0,7 \div 0,9$  нм/с в гелії та  $0,8 \div 1,0$  нм/с в аргоні.

Для дослідження поперечного перерізу осаджених за різних умов вуглецевих, так званих кластер-зблокованих плівок, було використано скануючий електронний мікроскоп типу JEOL JSM-6300 SEM (м. Київ, інститут мікроприладів) з первинним пучком, прискореним до 15 кеВ та кутом падіння  $\Theta = 30^\circ$ . Зображення поверхні таких плівок отримували за допомогою атомно-силового мікроскопа типу "Thermo Microscope CP Research" у неконтактному режимі за кімнатної температури та оточуючої атмосфери чистого ламінарного потоку "Clean room". Координація атомів карбону та ступінь аморфності (некристалічності) плівок додатково досліджувалась методом Раманівської спектроскопії. З цією метою неполяризований видимий Раманівський спектр реєструвався в режимі зворотного розсіювання за допомогою спектрометра Jobin-Yvon T64000 з роздільною здатністю не гірше  $1 \text{ см}^{-1}$ . Для збудження застосовували твердотілий лазер Nd:YAG з довжиною хвилі 532 нм.

Як планарні, так і поперечні SEM-спостереження кластерних плівок, осаджених в атмосфері гелію, виявили колоноподібну, вузлоподібну та дендритну високопористу структури. Ці структури змінюють одна одну в зазначеній послідовності переважно в міру зростання тиску буферного газу в камері осадження та в меншій мірі – зі збільшенням густини енергії лазерного випромінювання. Однак розгалуження або вузли утворюються в колоноподібній (стовпчиковій) структурі під час росту вуглецевої плівки за різних комбінацій густин енергії та тиску гелію.

Вуглецеві плівки, отримані за умови найнижчого тиску гелію ( $P_{\text{He}} = 0,6$  Па), мають рівні, гладкі та гомогенні збоку поверхні, подібні до поверхонь плівок діамантоподібного карбону (diamond like carbon), осадженого у вакуумі. На рис. 15.20 показано типову еволюцію (зміну) мікроструктури плівки в міру зростання тиску  $P_{\text{He}}$ . За відносно низьких тисків ( $P_{\text{He}} = 30 \div 70$  Па) осаджені сфероподібні кластери-вузли частково агломеруються один з одним та формують щільно упаковані стовпчики (рис. 15.20, а). Тут адгезія плівка-підкладка є достатньо високою. Із зростанням тиску гелію густина кластерів-вузлів збільшується, тоді як їхні



**Рис. 15.20.** SEM-зображення поперечного перерізу вуглецевих кластер-зблокованих плівок, отриманих в атмосфері гелію за тисків: а)  $30 \div 70$  Па; б) 250 Па; в) 2000 Па

розміри зменшуються. Аналіз показує, що кластери-вузли, отримані за тисків  $P_{\text{He}} = 30 \div 70$  Па, мають параболічну форму, що не відповідає чисто балістичній моделі росту, яка передбачає для них форму конуса.

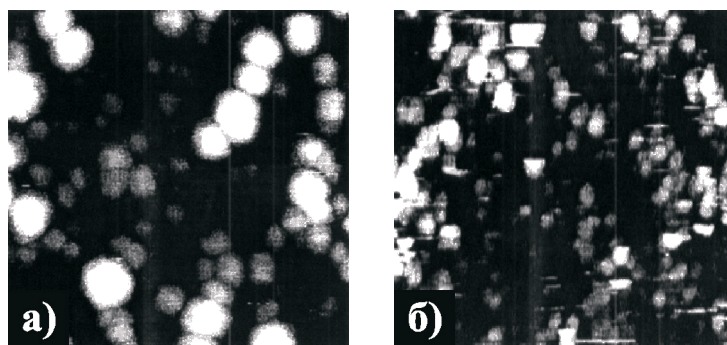
Для всіх плівок, отриманих за умов підвищеного тиску гелію ( $P_{\text{He}} = 250$  Па), незалежно від густини енергії ексимерного лазера KrF, характерною є невпорядкована поверхня плівки карбону (рис. 15.20, б). Тут стовпчики поєднуються з кластер-вузлами, причому щільність їхнього пакування вища, ніж у тільки вузлових плівок, осаджених за низьких тисків ( $\leq 70$  Па). Ступінь внутрішньоплівкової адгезії зростає з підвищенням густини енергії лазера, тоді як адгезія плівка-підкладка погіршується порівняно з вуглецевими плівками, отриманими за низьких тисків гелію, і не залежить від густини енергії лазера.

Морфологія кластерних плівок карбону, осаджених в атмосфері аргону дещо подібна до морфології плівок, осаджених в атмосфері гелію. Тут здебільшого спостерігається та ж динаміка росту стовпчиків, кластерів-вузлів і дендритної структури залежно від тиску аргону  $P_{\text{Ar}}$ . Відмінність проявляється в тому, що вуглецеві плівки, осаджені в атмосфері аргону за тих же тисків, що й плівки, осаджені в атмосфері гелію, мають такі три особливості: а) кластер-вузли менші та мають сферичну геометрію; б) просторовий розподіл більш однорідний та вужчий; в) адгезія плівка-підкладка суттєво менша, плівка тонша та негомогенна (збоку).

Крім того, вуглецеві плівки, осаджені в атмосфері аргону за тисків  $P_{\text{Ar}} = 50 \div 70$  Па, проявляють незначну пластинчасту морфологію. Розмір цих частинок не залежить від тиску аргону та густини енергії ексимерного лазера і становить  $(40 \div 50 \text{ мкм}) \times (1 \div 5 \text{ мкм})$ , а їхній просторовий розподіл є гомогенним. Пластинчасті частинки спочатку ростуть перпендикулярно до поверхні Si-підкладки, однак якщо час осадження перевищує 10 хв, то вони починають рости паралельно до неї, а в тонких плівках ( $< 10$  мкм) не сприяють формуванню стовпчикової структури.

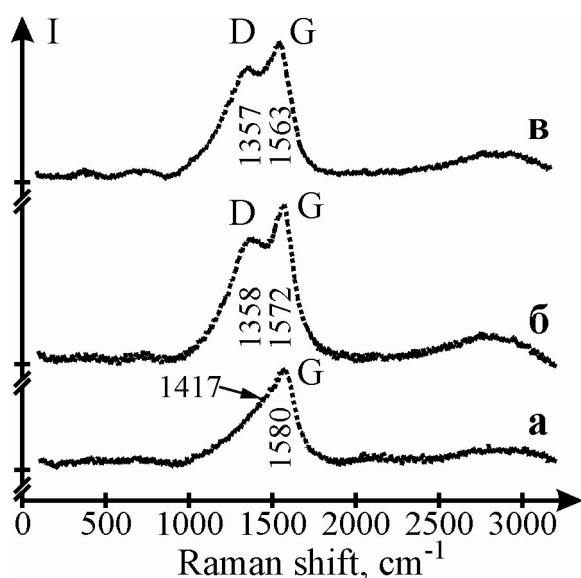
Якщо вуглецеві плівки осаджуються за умов високого тиску гелію ( $P_{\text{He}} \geq 2$  кПа), то їхня мікро-структура здебільшого дендритна, високопориста та нерегулярна (рис. 15.20, в), хоча місцями може бути регулярною. Товщина такої плівки карбону перевищує 15 мкм, а адгезія плівка-підкладка недостатньо висока. Така ж картина спостерігається також для вуглецевих плівок, осаджених в атмосфері аргону за аналогічних значень тиску.

Додаткову інформацію, яка узгоджується з результа-



**Рис. 15.21.** АСМ-зображення поверхні вуглецевих плівок, осаджених в атмосфері гелію (а) та аргону (б) за низьких тисків  $P_{\text{He, Ar}} = 50 \div 70$  Па. Площа ділянки поверхні  $15 \times 15 \text{ мкм}^2$

тами СЕМ-досліджень динаміки росту кластерних вуглецевих плівок, можна отримати за допомогою АСМ. Так було встановлено, що з підвищенням тиску  $P_{\text{He, Ar}}$  від 30 до 70 Па середній розмір кластерів зменшується, густина включень зростає, їхній розподіл за розмірами стає ширшим, а шорсткість плівки зменшується. На рис. 15.21 показано АСМ-зображення поверхонь лазерно осаджених плівок карбону, отриманих за однакових тисків гелію та аргону, таких, що поверхню плівок можна вважати достатньо рівною для проведення достовірних досліджень ( $P_{\text{He, Ar}} = 50 \div 70$  Па). Як помітно з АСМ-зображень, зміна гелієвої атмосфери на аргонову призводить до зменшення розмірів та звуження розподілу включень у плівках.



**Рис. 15.22.** Раманівські спектри вуглецевих плівок, отриманих за допомогою лазерного осадження в атмосфері гелію за тисків: 60 Па (а); 250 Па (б) та 2000 Па (в)

діамантовому каркасі, тобто вуглецева плівка складається із структурно неупорядкованого діамантового (D) каркасу з тригональною графітовою (G) координацією.

Форма піків у спектрах таких модифікацій карбону приблизно описується функцією BWF (Breit-Wigner-Fano) для G-піку (графіту) і розподілом Лоренца для D-піку (діаманта). Для кожної густини енергії ексимерного лазера KrF зі зростанням тиску буферного газу відношення інтенсивностей піків  $I_D/I_G$  зменшується, залишаючись у межах  $0,80 \div 0,95$ , а максимум G-піку зміщується від 1580 до 1560  $\text{cm}^{-1}$ . Такий інтервал значень  $I_D/I_G$  та положення G-максимуму свідчить, що частка  $sp^3$ -гібридизованих діамантових карбонів в цих кластерних плівках не перевищує  $10 \div 12\%$ . А це означає, що густина енергії лазерного променя та тиск буферного газу (He/Ar) змінює як структуру, так і морфологію вуглецевої плівки.

Кристалічну структуру осаджених плівок можна дослідити за допомогою Раманівської спектроскопії. Рис. 15.22 демонструє три характерні Раманівські спектри кластерних вуглецевих плівок, отриманих за різних тисків буферного газу. Такі спектри завжди містять пік графіту (G), а в спектрах плівок, отриманих за підвищених та високих тисків ( $P_{\text{He}} = 250; 2000$  Па), також пік D, який свідчить про неупорядковану діамантову модифікацію  $sp^3$ -гібридизації. На значну частку такої модифікації в плівках, осаджених за низьких тисків ( $P_{\text{He}} = 60$  Па), вказує асиметрична форма та достатня ширина піка G. Наявність D-піку в спектрах плівок вказує на їхню нерегулярну морфологію та на те, що графітні агрегати значних розмірів групуються у

Середній розмір розсіюючих ділянок у вуглецевих плівках, який зазвичай називають когерентною довжиною  $L_a$ , можна оцінити за співвідношенням інтенсивностей D- та G-піків, тобто  $I_D/I_G$ . В інтервалі значень тисків  $P_{\text{He, Ar}} = 30 \div 250$  Па величина  $L_a$  набуває значень  $4,2 \div 5,4$  нм, а її залежність від  $I_D/I_G$  має лінійний характер, як показано на рис. 15.23.

Отже, аналізуючи результати мікроскопічних досліджень лазерного формування кластерних вуглецевих плівок, можна зробити такі висновки:

1. СЕМ та АСМ є потужним інструментом для дослідження кластерної природи вуглецевих плівок, осаджених методом ІЛО.

2. Присутність неактивного буферного газу (He, Ar) в камері осадження за тисків  $P_{\text{He, Ar}} = 30 \div 250$  Па сприяє конденсації пари карбону в шлейфі ексимерного лазера.

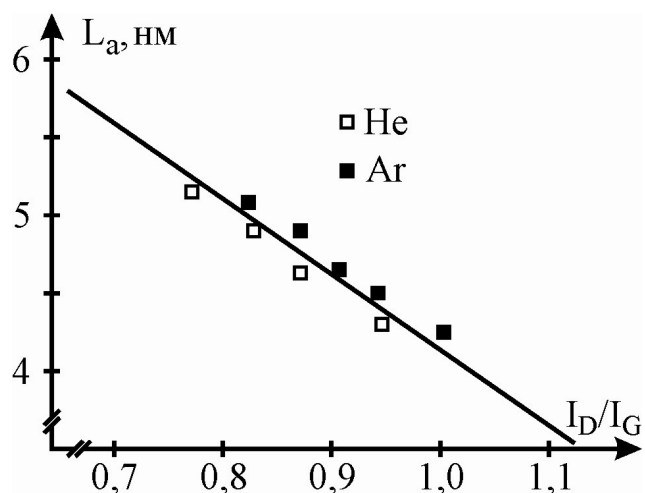
3. Недостатня кількість тетраедричної  $sp^3$ -гібридизації (діамантової фази) у вуглецевих плівках незалежно від густини енергії лазера зумовлена розсіюванням складових шлейфу атомами інертного газу і пов'язаного з цим охолодження вздовж шлейфу до рівноважної температури шлейфу-газ.

4. В межах заданих параметрів ексимерного лазера швидкість росту кластерів карбону є значно вищою, ніж швидкість абляції атомів карбону з графітової мішені. Це призводить до того, що густина атомів карбону в шлейфі поступово зменшується, тоді як середній розмір кластера зростає.

5. Кількість атомів карбону в сформованому кластері визначається виразом  $N = n_q \cdot n_a \cdot \sigma^2 \cdot \langle v_c \rangle \langle \tau_f \rangle$ , де  $\sigma$  – геометричний переріз зіткнень,  $n_q$  – концентрація молекул інертного газу,  $n_a$  – концентрація атомів мішені, видалених лазерним променем ( $\approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), їхня середня швидкість  $\langle v_c \rangle = 5 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ ,  $\langle \tau_f \rangle$  – середній час утворення кластера, який зростає зі підвищенням тиску буферного газу. Якщо відстань мішень-підкладка становить  $d_{\text{мп}} = 6 \text{ см}$ , то  $\langle \tau_f \rangle = 5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ .

6. Якщо концентрація  $n_q$  молекул інертного газу зростає від  $7,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  ( $P_{\text{He, Ar}} = 30 \text{ Па}$ ) до  $7,4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  ( $P_{\text{He, Ar}} = 2000 \text{ Па}$ ), то середня кількість атомів карбону в сформованому кластері збільшується від  $5 \cdot 10^3$  до  $5 \cdot 10^5$ . Вважаючи атомний радіус карбону рівним  $0,14 \text{ нм}$ , а густину плівки –  $1,8 \text{ г/см}^3$ , отримуємо, що середнє значення діаметра сферичного кластера становить  $47 \div 22 \text{ нм}$ , що відповідає довжині когерентності  $L_a$  Раманівського спектру.

7. Нанорозмірні кластерні вуглецеві плівки, отримані імпульсним



**Рис. 15.23.** Залежність когерентної довжини  $L_a$ , як функції  $I_D/I_G$  для вуглецевих плівок, осаджених в атмосфері гелію ( $\square$ ) та аргону ( $\blacksquare$ ) за тисків ( $P_{\text{He, Ar}} = 30 \div 250$  Па)

лазерним осадженням у буферному газі He та Ar за високих тисків є  $sp^3$ -гібридизовані з сильно відмінною морфологією. Кожен вид морфології визначається видом інертного газу та його тиском. Розміри кластерів, оцінені за допомогою СЕМ та АСМ, узгоджуються з розмірами, передбаченими кінетичною моделлю синтезу кластерів в абляційному шлейфі.

8. Сформовані в такий спосіб вуглецеві плівки можна використовувати для захисту транспарентних фотошаблонів, що підвищує їхню зносостійкість в  $2 \div 3$  рази, а також для захисту структур ВІС.

### **15.5. Осадження вуглецевих плівок зі спрямованих іонно-плазмових потоків та магнетронним розпиленням графітової мішені**

Взаємодія електронів з позитивними іонами дає два різні ефекти: з одного боку призводить до утворення нейтральних атомів як в основному, так і в збудженому стані, з іншого боку – взаємодія між однойменними зарядами зумовлює відмінність системи вільних зарядів від ідеального газу. Саме в плазмі за достатньо низьких температур можна отримати практично повну дисоціацію газів, велику кількість радикалів та інших активних частинок. Можливість отримання надрівноважних концентрацій продуктів розпаду компонентів первинного газу зумовлена неізотермічністю плазми – наявністю одночасно молекулярного газу з відносно низькою температурою та іонної складової з дуже високою температурою електронного газу, а також високоенергетичних атомів і молекул. Власне тому використання іонно-плазмових технологій дозволяє реалізувати значну кількість сучасних технологічних процесів, які неможливо забезпечити іншими методами. До них, зокрема, належать іонно-плазмові процеси осадження карбону.

Для формування плівок діамантоподібного карбону зазвичай застосовують два іонно-плазмові методи: осадження плівок з вуглецевої плазми дугового розряду (спрямованих потоків) та розклад сполук карбону в магнетронному розряді. Отримані властивості таких плівок (механічні, оптичні, електричні) вказують на широкі можливості їхнього застосування і залежать від способу формування.

Різниця між цими методами (табл. 15.1) полягає в тому, що якщо у разі осадження зі спрямованих потоків можна знехтувати взаємодією частинок у плазмі, то у випадку магнетронного осадження необхідно враховувати їхню колективну взаємодію, оскільки довжина вільного пробігу частинок співрозмірна з відстанню джерело-підкладка.

**Таблиця 15.1.** Характеристики методів осадження плівок карбону

№ п/п	Вид осадження карбону	Енергія частинок, кеВ	Густина іонного газу, мА/см <sup>2</sup>	Потужність, що виділяється на підкладці
1	Спрямований потік	0,5 ÷ 5	0,5 ÷ 1,5	100 ÷ 800
2	Магнетронне розпилення	0,1 ÷ 0,35	0,1 ÷ 10	1 ÷ 80



На відміну від лазерного методу осадження, розглянутого в попередньому підрозділі, плазмові методи дозволяють отримати так звані гідрогенізовані вуглецеві плівки ( $\alpha$ -C:H), тобто плівки, що містять зв'язаний водень, який потрапляє в них з первинних вуглеводневих сполук. Вміст водню в таких плівках може сягати 38 ат.%, що дає змогу варіювати їхні оптичні, електричні та механічні властивості в широких межах.

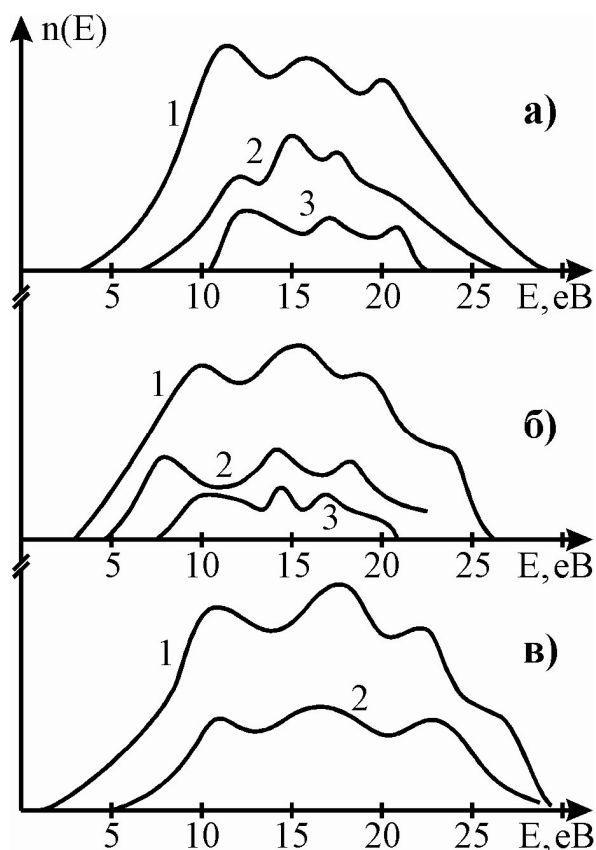
Для порівняльних досліджень  $\alpha$ -C:H плівки були отримані осадженням зі спрямованих іонно-плазмових потоків, сформованих із парів циклогексану  $C_6H_{12}$ , толуолу  $C_7H_8$  та ацетилену  $C_2H_2$ , а також магнетронним розпиленням ОСЧ-графітової мішені в атмосфері аргону, циклогексану та їхніх сумішей за умови різної потужності розряду, прикладеного до підкладки. В якості матеріалу підкладки використовували пластини кремнію КДБ-80, КЕФ-4,5, ситалу СТ-50, лейкосапфіра  $Al_2O_3$  та сталі.

Густину  $\alpha$ -C:H плівок, їхню атомну та електронну структури визначали за допомогою методів кількісної Оже-спектроскопії, описаних в п. 9.3. Оцінювання розмірів вуглецевих кластерів здійснювали порівнянням положення максимуму  $\pi$ -підзони у фотоелектронних спектрах з  $\pi$ -станами вуглецево-водневих молекул, які містять різну кількість атомів карбону та водню. Зносостійкість фотошаблонів (контактних і проєкційних) оцінювали за зміною інтегрального пропускання світла різними ділянками (світло- та темнопольними), які піддавались абразивному стиранню. Випробування на стирання поверхні досліджуваних фотошаблонів здійснювали з використанням дрібнодисперсного кварцу ( $SiO_2$ ) з розміром зерна 1, 5 та 10 мкм.

Дослідження захисних властивостей  $\alpha$ -C:H плівок для структур ВІС проводили на спеціальних тестових структурах за методикою, описаною в розділі 11. Тестові структури являли собою МОН-конденсатори, верхні металеві електроди яких мали однакову площу різної геометричної форми. Захисні властивості  $\alpha$ -C:H плівок оцінювали шляхом аналізу змін високочастотних CV-характеристик тестових структур одразу ж після осадження плівок, а також змін ємності тестових структур залежно від часу прикладення постійної напруги, що перевищує напругу інверсії. Вибір первинних речовин зумовлено типом гібридизації зв'язків в молекулі вуглеводню:  $sp^3$  у циклогексані ( $C_6H_{12}$ ) та пропані ( $C_3H_8$ ),  $sp^2$  у толуолі ( $C_7H_8$ ),  $sp$  в ацетилені ( $C_2H_2$ ), а також будовою та складом (кількістю атомів) молекули.

Дослідження KVV-смути карбону в Оже-спектрах дозволяє отримати розподіл густини електронних станів у валентній зоні, а аналіз цього розподілу – оцінити співвідношення між  $sp^3$ - і  $sp^2$ -гібридизованими зв'язками в аморфній вуглецевій плівці. Рис. 15.24 демонструє густини електронних станів для плівок, отриманих з вуглеводнів  $C_6H_{12}$ ,  $C_7H_8$  та  $C_2H_2$ . Для порівняння показано фотоелектронні спектри молекул  $C_6H_{12}$  та  $C_7H_8$ .

Проведеними дослідженнями встановлено, що частка діамантової фази у вуглецевих плівках, отриманих із циклогексану  $C_6H_{12}$  і толуолу  $C_7H_8$ , становить 67 і 90% відповідно, а в плівках, отриманих з ацетилену  $C_2H_2$ , вона менша 55%. Крім того, у всіх випадках максимальний вміст діамантової фази було отримано з прискорюючою напругою 3 кВ.



**Рис. 15.24.** Електронна структура плівок, сформованих із парів  $C_6H_{12}$  (а),  $C_7H_8$  (б) і  $C_2H_2$  (в): густина станів графітного (1), неграфітного (2) компонентів, фотоелектронні спектри (3)

до збільшення питомого опору від  $10^5$  до  $10^{11}$  Ом·см для плівок, отриманих з  $C_6H_{12}$ , і від  $10^5$  до  $10^8$  Ом·см для плівок з  $C_7H_8$ , тоді як для плівок з  $C_2H_2$  питомий опір змінюється в незначних межах (табл. 15.2).

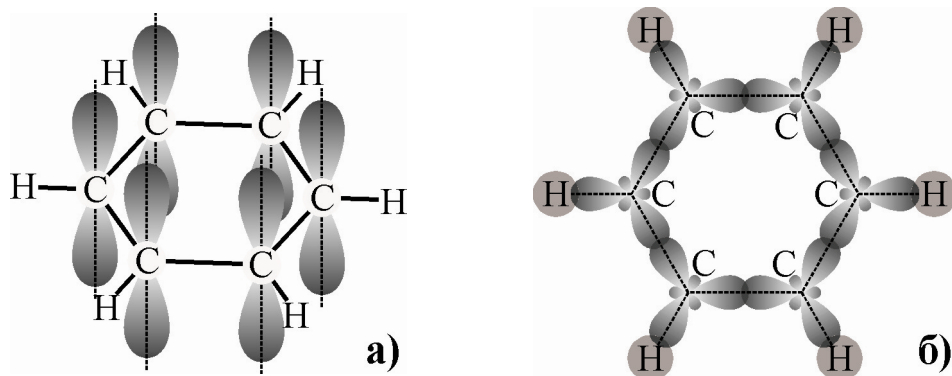
Підвищення прискорюючої напруги до 2,5 кВ або ж її зменшення до 0,3 кВ не погіршує діелектричних властивостей плівок, отриманих із  $C_6H_{12}$ ,

Дослідження кінетики формування плівки показало, що залежність швидкості осадження плівок, отриманих із різних вуглеводнів, носить немонотонний характер. Максимальні параметри таких плівок подано в табл. 15.2. Як можна помітити, плівки, сформовані зі сполук з  $sp^3$ -гібридизацією в молекулі ( $C_6H_{12}$  та  $C_3H_8$ ), мають максимальну щільність, найвищий питомий опір, а швидкість їхнього осадження достатньо висока.

Досконале додаткове вивчення залежності провідності  $\alpha$ -C:H плівок від величини прискорюючої напруги показало принципову різницю у впливі іонів з низькою енергією на електропровідність плівок, сформованих з вуглеводнів  $C_6H_{12}$ ,  $C_7H_8$  та  $C_2H_2$ . Якщо в процесі осадження прискорююча напруга перевищує 1 кВ, то величина питомого опору вуглецевих плівок, сформованих на основі кожної зі сполук, практично не змінюється. Зниження прискорюючої напруги до 0,6 кВ призводить

**Таблиця. 15.2.** Залежність електрофізичних параметрів вуглецевих плівок, сформованих із різних вуглеводнів методом осадження з іонно-плазмових спрямованих потоків

Первинна сполука	Співвідношення атомів С : Н	Тип гібридизації зв'язків в молекулі	Швидкість осадження, мм/с	Густина, г/см <sup>3</sup>	Питомий опір, Ом·см
$C_6H_{12}$	1 : 2	$sp^3$	0,17	2,8	$7 \cdot 10^6 \div 10^{11}$
$C_3H_8$	3 : 8	$sp^3$	0,15 ÷ 0,16	2,6	$10^6 \div 5 \cdot 10^9$
$C_7H_8$	7 : 8	$sp^2$	0,19	1,9	$2 \cdot 10^4 \div 5 \cdot 10^7$
$C_2H_2$	1 : 1	$sp$	0,10	1,7	$10^3 \div 5 \cdot 10^4$

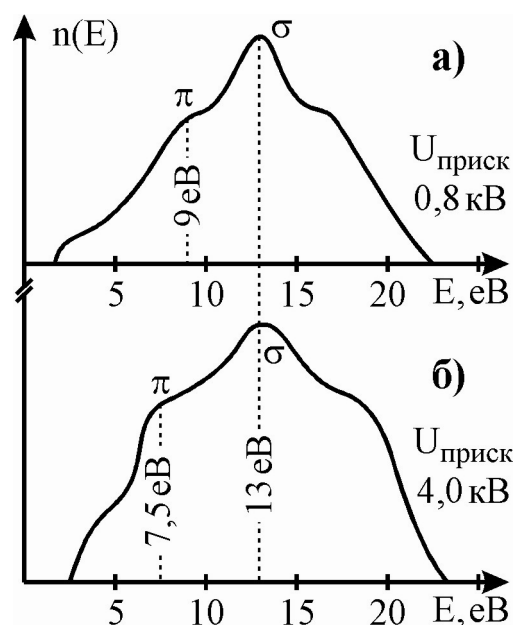


**Рис. 15.25.**  $sp^2$ -гібридизація в графіті:  $\pi$ -зона (а) та  $\sigma$ -зона (б)

а навпаки, сприяє росту їхнього питомого опору. Це свідчить про те, що електропровідність плівок визначається внеском графітоподібної компоненти на основі  $sp^2$ -зв'язку, ступенем її розвпорядкованості та розміром графітових кластерів. Чим нижча енергія максимуму густини станів в  $\pi$ -зоні, тим більший розмір кластера, тобто фрагментів структури на основі  $sp^2$ -гібридизації. Тут під  $\pi$ -зоною розуміють шість негібридизованих р-електронів (по одному від кожного атома карбону), гантелеподібні орбіталі яких розташовуються паралельно одна одній та перпендикулярно  $\sigma$ -зоні, що має гексагональну структуру та утворена гібридизованими  $sp^2$ -елекtrонами, як показано на рис. 15.25.

Положення максимуму  $\pi$ -зони в розподілі густини електронних станів у валентній зоні плівок, сформованих з  $C_6H_{12}$ , становить 9 та 7,5 еВ за значень прискорюючої напруги 0,8 та 4 кВ відповідно (рис. 15.26). Це означає, що підвищення прискорюючої напруги з 0,8 до 4 кВ призводить до зменшення розмірів графітових кластерів та підвищення питомого опору плівки (до величини  $10^{11}$  Ом·см). Одночасно також змінюється енергія активації провідності (з 0,4 до 1 еВ).

Провідність плівок  $\alpha$ -C:H з толуолу  $C_7H_8$ , які містять здебільшого графітову фазу, в меншій мірі залежить від прискорюючої напруги. При цьому максимум  $\pi$ -підзони практично не змінює свого положення, а саме 9 та 9,5 еВ для  $U_{\text{приск}} = 1$  і 2 кВ відповідно. Це ще раз підтверджує, що фазовий склад вуглецевої плівки  $\alpha$ -C:H визначається типом первинного вуглеводню.



**Рис. 15.26.** Електронна структура вуглецевих плівок  $\alpha$ -C:H товщиною 100 Å, отриманих зі спрямованого потоку  $C_6H_{12}$  при  $U_{\text{приск}} = 0,8$  кВ (а) та  $U_{\text{приск}} = 4,0$  кВ (б)

Як показали дослідження, вуглецеві плівки  $\alpha$ -C:H, осаджені шляхом розкладу вуглеводнів, є аморфними та гетерофазними. В сучасній моделі аморфного карбону, запропонованій Робертсоном, властивості плівок  $\alpha$ -C:H визначаються не ближнім, а середнім порядком або ж наноструктурою кластерів карбону. Згідно з цією моделлю, графітоподібні структури, що складаються з атомів в  $sp^2$ -стані, так звані зв'язані атомні кластери, розподілені всередині  $sp^3$ -зв'язаної матриці. При цьому сильні  $\sigma$ -зв'язки контролюють ближній порядок матриці, довжини і кути зв'язків скелета структури, тоді як  $\pi$ -зв'язки сприяють кластеризації атомів в  $sp^2$ -стані і визначають середній порядок структури та її електронний стан, а отже, густину плівки та її електропровідність.

Якщо відомо, тип СН-зв'язків у плівках  $\alpha$ -C:H, то за положенням  $\pi$ -максимуму можна також визначити розмір графітових кластерів. Табл. 15.3 демонструє такі результати для плівок, отриманих розкладом циклогексану  $C_6H_{12}$  за різних значень прискорюючої напруги.

**Таблиця. 15.3.** Залежність розмірів кластерів та енергії СН-зв'язку у вуглецевих плівках, сформованих зі спрямованого джерела з використанням циклогексану  $C_6H_{12}$

№ п/п	Прискорююча напруга в джерелі, кВ	Положення $\pi$ -зони, еВ	Наявність і характеристика СН-зв'язку, еВ	Розмір кластера, кілець
1	4,0	$7 \pm 0,5$	СН : 15,5; 21,5	$> 4$
2	3,0	$7,5 \pm 0,5$	СН : 21,5	$\geq 4$
3	3,0	$7,5 \div 8 \pm 0,5$	СН : 15	3
4	0,8	$9 \pm 0,5$	$CH_2$ : 16,5; 19	1

З табл. 15.3 видно, що у разі зменшення величини прискорюючої напруги спостерігається зменшення розмірів графітових кластерів та збільшення вмісту в них водню. Одночасно також зростає енергія активації провідності, зменшуються швидкість осадження плівки до величини 0,005 нм/с, а її густина – до  $1,8 \text{ г/см}^3$ , тоді як питомий опір зростає до  $10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  (див. табл. 15.4).

Результати щодо електропровідності плівок  $\alpha$ -C:H, сформованих із пари циклогексану  $C_6H_{12}$  розпиленням зі спрямованих іонно-плазмових потоків з використанням джерела "Радикал", подані в табл. 15.4 порівняно з аналогічними характеристиками плівок, одержаними магнетронним методом розпилення графітової мішені на устаткуванні "Ораторія-5".

Застосування магнетронного розряду для отримання вуглецевих плівок  $\alpha$ -C:H дає значно ширші можливості керування технологічним процесом осадження плівок, дозволяє значно підвищити його продуктивність за рахунок збільшення густини іонного струму та одночасно поліпшити рівномірність плівки як за товщиною, так і за площею. Використання різних газових середовищ, зокрема  $C_6H_{12}$  та Ar, з однією і тією ж мішенню дозволяє

**Таблиця. 15.4.** Параметри вуглецевих плівок, отриманих розпиленням зі спрямованих потоків та магнетронним розпиленням графітової мішені

Метод осадження карбонової плівки	Первинний газ	Прискорююча напруга	Потужність, що виділяється	Питомий опір підкладки, Ом·см	Енергія активації провідності, еВ	Температурний інтервал, °С
Осадження зі спрямованих іонно-плазмових потоків "Радикал"	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	4	800	10 <sup>5</sup>	0,31	100
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	3	500	10 <sup>5</sup>	0,34	150÷200
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	2	400	5·10 <sup>5</sup>	0,32	90÷200
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1	200	8·10 <sup>5</sup>	0,42	50÷100
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,7	150	10 <sup>10</sup>	2,3	180÷250
Магнетронне розпилення графітової мішені ОСЧ (особливої чистоти)	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,3	60	7·10 <sup>7</sup>	0,65	(-85)÷120
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,2	40	6·10 <sup>8</sup>	1,1	(-85)÷120
	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,05	10	2·10 <sup>8</sup>	0,04	(-120)÷(-40)
	Ar	0,05	5	0,5	-	(-180)÷150
	Ar	0,25	15	0,6	0	(-180)÷150
	Ar	0,35	20	1,1	0	(-180)÷150

отримати плівки, питомий опір яких змінюється від одиниць до 10<sup>8</sup> Ом·см. Керування енергією іонів чи електронною складовою іонно-плазмового потоку здійснюється поданням додаткового потенціалу (до -100 В) на підкладкотримач.

Вуглецеві плівки, отримані з використанням Ar як робочого газу, проявляють металеву провідність з питомим опором на рівні 1 Ом·см, яка залишається практично незмінною в інтервалі температур (-180) ÷ 200 °С. Якщо робочим газом вибрати C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, то плівки мають термічно активований стан, а величина питомого опору зростає до 6·10<sup>8</sup> Ом·см (табл. 15.4).

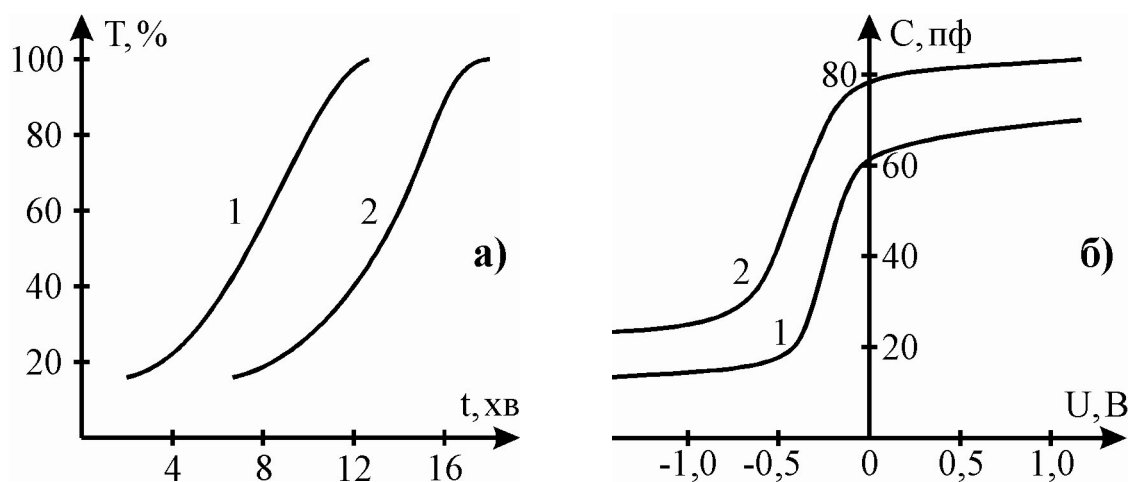
Електронна структура таких вуглецевих плівок вказує на практично графітовий (до 90%) фазовий склад. Різниця в характері та величині електропровідності залежно від умов формування корелюється розміром графітових кластерів, аналогічно як у випадку лазерного опромінення. Зміщення максимуму π-підзони до значення 8 еВ для плівок, отриманих в атмосфері Ar, та 9,5 еВ для плівок, сформованих в суміші Ar + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, вказує на зменшення розмірів кластерів в 2 ÷ 3 рази та підвищення щільності до величини 2,0 ÷ 2,4 г/см<sup>3</sup> (тобто до появи діамантової фази).

Отже, використання магнетронного розпилення графітової мішені в плазмі Ar + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> дозволяє суттєво підвищити швидкість осадження плівок, розмір кластерів та властивості яких характерні для плівок, осаджених зі спрямованих іонно-плазмових потоків, а також одночасно знизити енергію частинок і суттєво зменшити потужність, що виділяється на Si-підкладці (до 5 ÷ 10 Вт).

Високий показник мікротвердості (понад  $3000 \text{ кг/мм}^2$ ) і густини вуглецевих плівок ( $1,5 \div 2,8 \text{ г/см}^3$ ), низький коефіцієнт тертя та значний діапазон питомих опорів ( $10 \div 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) забезпечують широке застосування таких вуглецевих плівок в якості захисних і пасивуючих покриттів для виготовлення виробів електронної техніки, зокрема для захисту мембран, фото- та рентгеношаблонів у технології ВІС. Розглянемо особливості такого використання плівок.

Вуглецеві плівки осаджували на всю поверхню фотошаблону для підвищення зносостійкості як маскуючого покриття, так і вільної від нього поверхні, оскільки пропускна здатність  $\alpha$ -С:Н-плівок у робочому діапазоні спектра (УФ,  $\lambda = 535 \text{ нм}$ ) сягає  $72 \div 83 \%$ . На рис. 15.27, а показано результати дослідження зносостійкості хромових фотошаблонів, які використовувались для виготовлення структур операційних підсилювачів серії 140УД6,7 і логічних схем серій 564, 1564, з нанесеною захисною вуглецевою плівкою та без неї. Товщина такої захисної плівки становила  $35 \div 45 \text{ нм}$ . Внаслідок абразивної дії покриті хромом частини поверхні фотошаблону поступово стираються, про що свідчить зростання коефіцієнта пропускання ультрафіолетового світла. Якщо фотошаблон покритий захисною плівкою, то таке стирання відбувається набагато пізніше (крива 2), що дозволяє збільшити термін використання фотошаблонів в  $2 \div 3$  рази. Метод абразивного зношення також дає можливість визначити оптимальні режими формування захисних вуглецевих плівок.

Завдяки високій щільності вуглецеві плівки використовують як захисні та пасивуючі покриття у структурах ВІС. В результаті досліджень, проведених за допомогою тестових структур, було встановлено (рис. 15.27, б), що осадження плівки  $\alpha$ -С:Н призводить до підвищення ємності ТС у всьому діапазоні напруг (крива 2), а розрахована напруга плоских зон та її термопольова стабільність становить  $0,27 \pm 0,03 \text{ В}$ , що значно краще, ніж для



**Рис. 15.27.** а) Залежність коефіцієнта пропускання ( $\lambda = 530 \text{ нм}$ ) від часу зношення фотошаблонів без захисної вуглецевої плівки (1) та з нею (2). б) Вольтфарадні характеристики (100 кГц) для тестових МОН-структур до (1) та після осадження захисної плівки  $\alpha$ -С:Н (2)

захисних покриттів  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Оцінювання захисних властивостей вуглецевих плівок здійснювалось також шляхом аналізу зміни ємності  $C_{\text{інв}}$  тестової структури в процесі витримування під постійною напругою  $U = 35 \text{ В}$ , що перевищує напругу інверсії. Такі зміни ємності пов'язані з перерозподілом зарядів на межі  $\text{Si-SiO}_2$ , що визначає термопольову стабільність порогової напруги  $U_T$ . Це означає, що швидкість зміни ємності  $C_{\text{інв}}$  в процесі витримування характеризуватиме захисні та стабілізуючі властивості вуглецевих плівок, які наносяться на поверхню структур ВІС. Проведені дослідження показали, що характер зміни  $C_{\text{інв}}(t)$  суттєвим чином залежить від умов осадження плівки. Оптимальні умови осадження з використанням методу магнетронного осадження в плазмі  $\text{Ar} + \text{C}_6\text{H}_{12}$  забезпечують  $C_{\text{інв}}(t) = \text{const}$  упродовж тривалого часу витримування ( $t = 5 \div 6$  год) за високої (понад 90%) вологості та температури ( $+125^\circ\text{C}$ ), що вказує на високу термопольову стабільність таких тестових структур.

Таким чином, найвищу швидкість осадження та найвищий питомий опір мають вуглецеві плівки, сформовані з парів первинних сполук з  $sp^3$ -гібридизацією зв'язків, а найбільш технологічним є магнетронний метод осадження з іонно-плазмовим розпиленням вуглецевої мішені в плазмі  $\text{Ar} + \text{C}_6\text{H}_{12}$ .

Електронна структура та властивості плівок, отриманих з первинних сполук з різним типом гібридизації зв'язків, також по-різному залежить від величини енергії частинок, за допомогою яких формують плівки. Наприклад, зменшення прискорюючої напруги від 2,5 до 0,3 кВ для плівок з  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  призводить до різкого зростання долі графітової компоненти (з 33% до 90%) та підвищення питомого опору від  $10^5$  до  $10^{11}$  Ом·см одночасно зі зменшенням розмірів кластерів та збільшенням щільності плівок. Аналогічне зменшення енергії частинок у разі осадження вуглецевих плівок із толуолу  $\text{C}_7\text{H}_8$  також призводить до підвищення питомого опору від  $10^5$  до  $10^8$  Ом·см, однак вміст графітової компоненти та розмір кластерів при цьому не змінюються. Для плівок із ацетилену  $\text{C}_2\text{H}_2$  у випадку зменшення енергії частинок практично не спостерігається змін питомого опору.

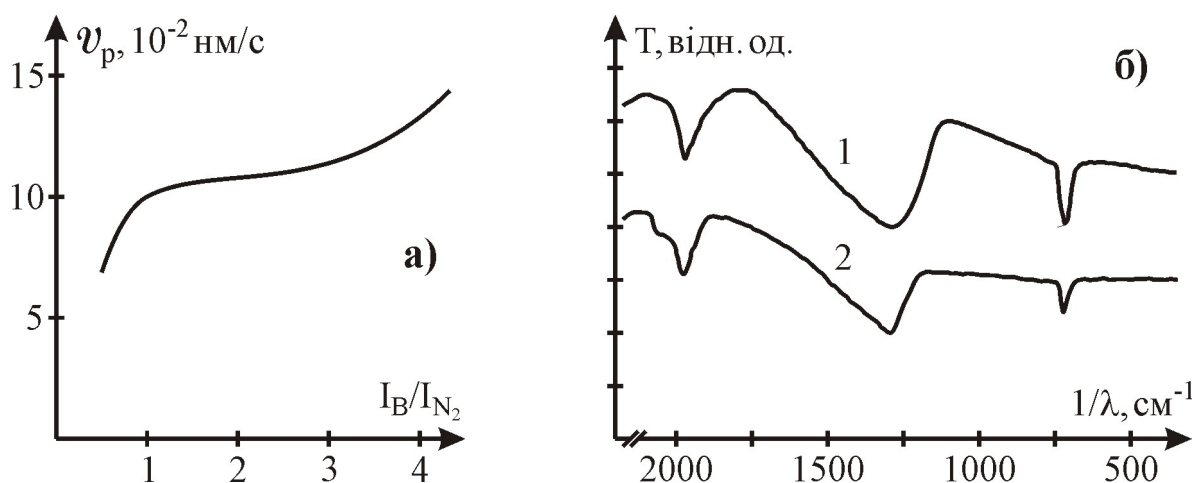
Випробування хромових фотошаблонів із захисною плівкою  $\alpha\text{-C:H}$  показало, що їхня зносостійкість зростає майже у  $2 \div 3$  рази, що значно збільшує термін придатності. При цьому кількість дефектів на платах знижується на порядок. Адгезія таких захисних вуглецевих плівок достатньо висока і відповідає рівню плівок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  і БФСС. Захисні та стабілізуючі властивості вуглецевих плівок, які оцінюються за зміною ємності тестових МОН-конденсаторів, значно перевищують захисні та стабілізуючі властивості таких покриттів, як БФСС,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ФСС,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$  та  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

### **15.6. Дослідження плівок нітриду бора (BN) як підзатворного діелектрика для GaAs-структур**

Описані в попередніх підрозділах методи аналізу з використанням тестового контролю, СТМ та АСМ були застосовані також для дослідження плівок нітриду бору, який широко використовується в якості підзатворного

діелектрика в арсенідгалієвих структурах ВІС.

Формування плівок VN здійснювалось методом осадження з двох спрямованих іонно-плазмових потоків, один з яких містить продукти дисоціації, збудження та іонізації первинної сполуки  $B_3N_3H_6$  (боразін або боразол), а другий використовується для зміни стехіометричного складу плівок (активний азот-плазма). Зміна швидкості осадження плівки VN залежно від потоку боразіну та азоту (рис. 15.14) супроводжується також зміною оптичних та електрофізичних параметрів плівок (табл. 15.5).



**Рис. 15.28.** а) Залежність швидкості осадження плівок VN від співвідношення потоків  $B_3N_3H_6$  і  $N_2$ . б) ІЧ-спектри пропускання плівок VN, осаджених з  $B_3N_3H_6$  (крива 1) та  $B_3N_3H_6$  з  $N_2$  у співвідношенні 1:1 (крива 2)

**Таблиця. 15.5.** Електрофізичні параметри плівок VN, осаджених іонно-плазмовими методами

№ п/п	Метод осадження	Діелектрична проникність	Значення кута діелектричних втрат, $\times 10^{-4}$
1	ВЧ-магнетронне розпилення бору в азотній плазмі	3,2	20 ÷ 35
2	Розклад $B_3N_3H_6$ в ВЧ-плазмі на частоті 13,56 МГц	3,7 ÷ 4,3	15 ÷ 32
3	Осадження зі спрямованого іонно-плазмового потоку $B_3N_3H_6$	3,5 ÷ 3,6	31 ÷ 37
4	Осадження зі спрямованих іонно-плазмових потоків $B_3N_3H_6$ та $N_2$ у співвідношенні 1:1	2,7	20 ÷ 25

Густина осаджених плівок становила  $2,4 \div 2,6 \text{ г/см}^3$  (для порівняння: густина кубічної модифікації кристалічного VN –  $3,5 \text{ г/см}^3$ ), питомий опір  $10^9 \div 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Розрахована на основі спектра пропускання оптична ширина забороненої зони становила  $3,6 \div 4,0 \text{ еВ}$ . Частки кубічної та



гексагональної фаз у плівках BN оцінювались за співвідношенням висоти піків при  $1100\text{ см}^{-1}$ ,  $1390\text{ см}^{-1}$  та  $790\text{ см}^{-1}$  в ІЧ-спектрах (рис. 15.14, б). Було встановлено, що введення потоку азоту у співвідношенні  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6 : \text{N}_2 = 1 : 1$  призводить до збільшення частки кубічної фази в  $3 \div 3,5$  разів, що пов'язано зі зміною стехіометричного складу за рахунок додаткового оброблення плівки потоком іонів азоту з енергією  $0,5 \div 1,0\text{ кеВ}$ . Тут слід зауважити, що у разі плазмового та магнетронного осадження помітне поглинання спостерігається тільки при енергіях  $790$  і  $1390\text{ см}^{-1}$ , що характерно для гексагональної фази BN.

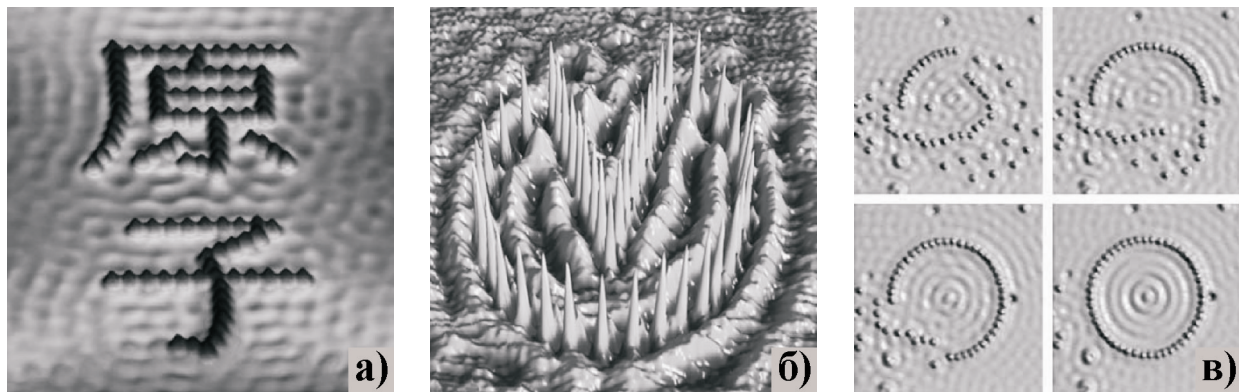
Таким чином, метод осадження плівок BN зі спрямованих іонно-плазмових потоків частинок дозволяє отримувати якісний підзатворний діелектрик для GaAs-структур з високою щільністю, механічною міцністю, високим опором та термопольовою стабільністю міжфазної межі розділу GaAs-BN. Суттєвою перевагою цього методу є висока відтворюваність умов осадження на устаткуванні "Вертикаль" з плазмовим джерелом "Радикал", де в іонізаційну систему подають пару сполуки замість використання мішеней чи електродів, що піддаються з часом ерозії. Контролювати технічний процес осадження кубічної фази BN можна за допомогою СЕМ та АСМ, які дозволяють якісно та кількісно досліджувати кластерну структуру таких плівок.

### **15.7. Нанотехнологія – новий напрям у створенні сучасних виробів електронної техніки**

За допомогою скануючого тунельного мікроскопа можна не тільки ефективно досліджувати поверхню з атомним розділенням, але й створювати на ній структури розміром в десятки чи сотні разів менші одного мікрона, наприклад, сформувати на поверхні підкладки об'єкти, що складаються з окремих атомів (рис. 15.29). Ідея такого "атомного конструювання", запропонована ще 1960 року американським ученим Р.Фейнманом, була втілена на практиці тільки після винайдення СТМ. Тут для приєднання атома до вістря, переміщення його в задане місце поверхні, осадження чи, навпаки, видалення з поверхні використовують міжатомні сили між крайніми атомами вістря та атомом на поверхні, електростатичні сили, що діють з боку вістря на поверхню, а також струми високої густини.

Можливість таких маніпуляцій була продемонстрована 1989 року, коли Дональд Эйглер (D.Eigler) та Ерхард Швейцер (E.Schweizer), співробітники компанії ІВМ, виклали назву своєї фірми атомами ксенону. Цьому досягненню передували ретельні дослідження фізичних основ перенесення атомів з голки на підкладку та модифікації поверхні під механічним чи польовим впливом голки. Звісно, для отримання зображень, показаних на рис. 15.29, необхідно було затратити години кропіткої праці та забезпечити дуже низькі ( $4,8\text{ К}$ ) температури для того, щоби зменшити до мінімуму дифузійні процеси на поверхні. Тому такий промисловий спосіб формування наноструктур все ще залишається технологією майбутнього.

Стрімкий розвиток сучасних нанотехнологій часто називають наноіндустріальною революцією, важливість якої важко переоцінити. Крім зменшення



**Рис. 15.29.** Логотипи, складені з окремих атомів: а) японський ієрогліф, який означає "атом" – атоми Fe на Cu(111); б) "Омікрон" – 42 атоми Ag на Ag(111). в) Послідовність зображень, які ілюструють процес формування "квантової огорожі" для електрона – 48 атомів Fe на Cu(111)

розмірів та енергоспоживання мікроелектронних пристроїв, можна очікувати появи принципово нових пристроїв наноелектроніки з іншими функціями та властивостями, які є наслідком прояву квантово-розмірних ефектів.

Наприклад, уже зараз інтенсивно досліджують діоди з тунельно-тонким діелектричним шаром та елементи інтегральних квантових схем на їхній основі. Швидкодія цих пристроїв дозволяє використовувати їх у широкому діапазоні частот від одиниць до сотень гігагерц. Крім того, з поданням на такий тунельний діод напруги  $2 \div 4$  В, на його поверхні можна спостерігати свічення, колір якого змінюється від червоного до голубого, відповідно до прикладеної напруги. Теоретичний аналіз цього явища передбачає можливість створення пристроїв, що випромінюють електромагнітні коливання в широкому оптичному діапазоні з к.к.д. понад 50%.

Транзистор, сформований на основі шарів метал-діелектрик-метал товщиною декілька нанометрів, та пристрої на його основі також мають надзвичайно високу швидкодію, яка визначається малим часом тунелювання  $\tau = q \cdot U / \hbar$  ( $\tau \approx 10^{-15}$  с) та поширення ( $10^{-12}$  с), а також широкою смугою пропускання  $0 \div 10^{14}$  Гц. Висока швидкодія таких пристроїв завдячує великій кількості коротких паралельних зв'язків, які утворюють тривимірні структури резонансно-тунельних транзисторів.

Для виготовлення тунельних структур зазвичай застосовують типову планарну технологію з використанням методів осадження, імплантації та літографії. Однак такі групові методи формування структур ВІС уже зараз стримують подальше зменшення розмірів елементів структур та відповідне підвищення їхньої швидкодії, а також не забезпечують необхідної якості елементів нанометрових розмірів. Одним з перспективних напрямів формування таких елементів з щільністю інтеграції  $10^{14} \div 10^{19}$  ел./см<sup>3</sup> є технологія масолітографії з використанням СТМ, яка дозволяє контролювати процес осадження з надзвичайно високою точністю (до атома).

Для зменшення енергоспоживання схем слід зменшувати кількість

електронів, які створюють необхідний просторовий розподіл потенціалів, зменшувати розсіювання енергії під час переміщення електронів у квантоворозмірних провідниках, розробляти нові пристрої, в яких зміна стану елемента пов'язана з просторовим розміщенням електронів, а не зміною їхньої енергії.

Висоти потенціальних бар'єрів між тунельно-тонкими провідними та ізолюючими шарами зазвичай більше 1 еВ, що в десятки разів перевищує енергію теплових коливань. Тому параметри таких структур практично не залежать від температури і головним чином визначаються фізичними властивостями матеріалів, з яких вони формуються. Наприклад, структури на основі С, N, Мо та VN зберігатимуть свої характеристики в широкому температурному діапазоні від нуля до температури плавлення.

Якщо час затримування в логічних елементах зменшити до величин  $10^{-13} \div 10^{-14}$  с, то продуктивність ЕОМ, виготовленої з таких елементів, перевищуватиме  $10^{12}$  операцій/с. Крім того, нанотехнології формування структур ВІС передбачають, що весь процес формування технологічної схеми здійснюється в єдиному кластерному устаткуванні, завдяки чому стабілізуються параметри середовища, повністю усувається перевантаження, а розрізнені процеси стають повністю автоматизованими. Це забезпечуватиме 100%-діагностичний контроль та вихід придатних виробів електронної техніки понад 90%.

### **15.8. Автоматизований комплекс СТМ-ЕОМ для досліджень у галузі нанотехнологій**

За більш ніж три десятиліття після свого відкриття скануючий тунельний мікроскоп перетворився в типовий інструмент дослідження поверхні, який використовують у багатьох дослідницьких центрах, наукових та промисло-вих лабораторіях світу. Різноманітні його модифікації дозволяють отримувати не тільки зображення поверхні з атомарним розділенням, але й визначати такі фізичні параметри, як локальна робота виходу, густина електронних станів, поверхневий потенціал тощо.

На відміну від широко розповсюдженого електронного мікроскопа, в СТМ енергія зондуючих електронів не перевищує декількох електронвольт, завдяки чому не пошкоджується структура взірця. Ця властивість СТМ надзвичайно корисна, особливо у випадку дослідження наноструктур чи надграток. Подібно до Оже-спектроскопії, в СТМ-дослідженнях головною вимогою є надзвичайно чиста поверхня взірця, тому не всі речовини можна досліджувати на повітрі. Для якісних СТМ-досліджень у мікроскопі слід створити надвисокий вакуум ( $\approx 10^{-9}$  Па), а поверхню взірця попередньо очистити іонно-плазмовими способами.

Розглянемо конструкцію типового автоматизованого комплексу СТМ-ЕОМ для досліджень наноструктур. Функціонально він складається з 4-х основних блоків: вузла сканування, блока зворотного зв'язку, блока розгортки та керування, а також ПЕОМ, яка реалізує алгоритм вимірювань, здійснює накопичення та цифрове опрацювання результатів. Для переміщення сканую-



подають повільно зростаючу напругу, внаслідок чого пластина подовжується або скорочується, залежно від полярності напруги, та переміщує баластну масу. Основа в цей час нерухома, оскільки сила пружності п'єзокераміки менша від сили тертя спокою між основою та площиною опори. В другій фазі подають швидко спадну напругу, що призводить до різкого скорочення (подовження) п'єзопластини. При цьому сила пружності п'єзопластини перевищує силу тертя спокою, основа зміщується і здійснює крокове мікропереміщення. Величина кроку залежить від конструктивних особливостей двигуна і задається амплітудою пилкоподібної напруги від ПЕОМ.

Для підтримування тунельного струму на заданому рівні зі сталою напругою вістря-взірець використовується аналогова або цифрова СЗЗ, яка складається з масштабуючого підсилювача, інтегратора та фільтра Баттерворта. Підсилювач-перетворювач формує сигнал відхилення, пропорційний різниці між значеннями виміряного та заданого тунельного струму. Цей сигнал потрапляє на інтегратор, напруга на виході якого керує z-п'єзо-двигуном, переміщуючи вістря голки та стабілізуючи величину шпари між вістрям та взірцем. Інформація з виходу СЗЗ через АЦП вводиться в ПЕОМ. Для гладких поверхонь під'єднується погоджувачий підсилювач, який додатково підсилює інформаційну частину сигналу та компенсує його сталу складову. Величина тунельного струму порівнюється в ПЕОМ із заданим значенням і залежно від результату корегується відповідний сигнал на 16-бітному ЦАП.

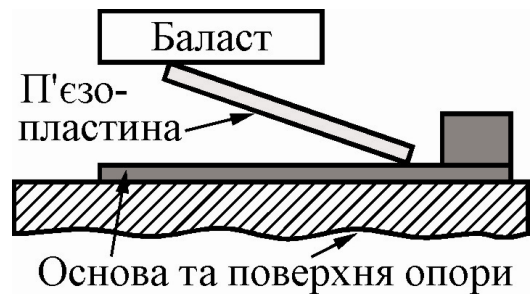
Комплекс СТМ-ЕОМ має такі характеристики:

- середньоквадратичний шум 0,02 нм;
- роздільна здатність за висотою 0,01 нм;
- мінімальний крок в напрямках  $x$  та  $y$  0,01 нм;
- об'єм сканування 40×40×40 нм;
- швидкість сканування 12 нм/с;
- термічний дрейф < 3 пм/с.

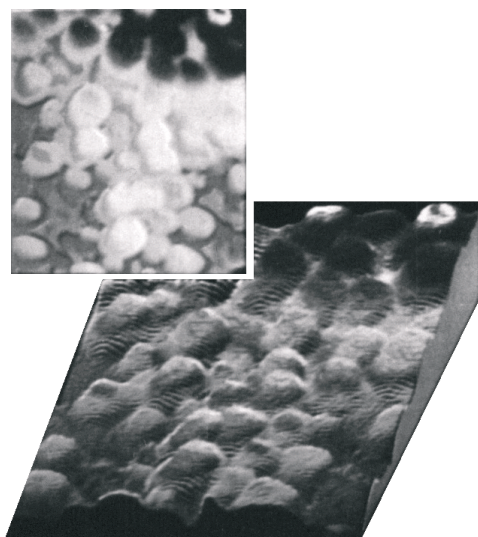
У випадку сканування великих поверхонь крок і швидкість сканування збільшуються на порядок.

Можливості зазначеного комплексу демонструє рис. 15.32, на якому показано зображення поверхні монокристала кремнію з нанесеною на неї плівкою золота. Ряд вимірювань таких плівок показав, що залежно від умов напилення утворюється характерна структура з хілоків (виступів, горбків) діаметром  $5 \div 20$  нм і висотою  $2 \div 10$  нм. Така ж картина спостерігається також для плівок алюмінієвого сплаву АКГо-1-1 та силіциду  $TiSi_2$ , однак такі дослідження слід проводити вже з використанням глибокого вакууму.

Комплекс СТМ-ЕОМ використовують для дослідження тільки провідних поверхонь, однак його можна модифікувати для вирішення конкретних



**Рис. 15.31.** Інерційний кроковий двигун мікропереміщень



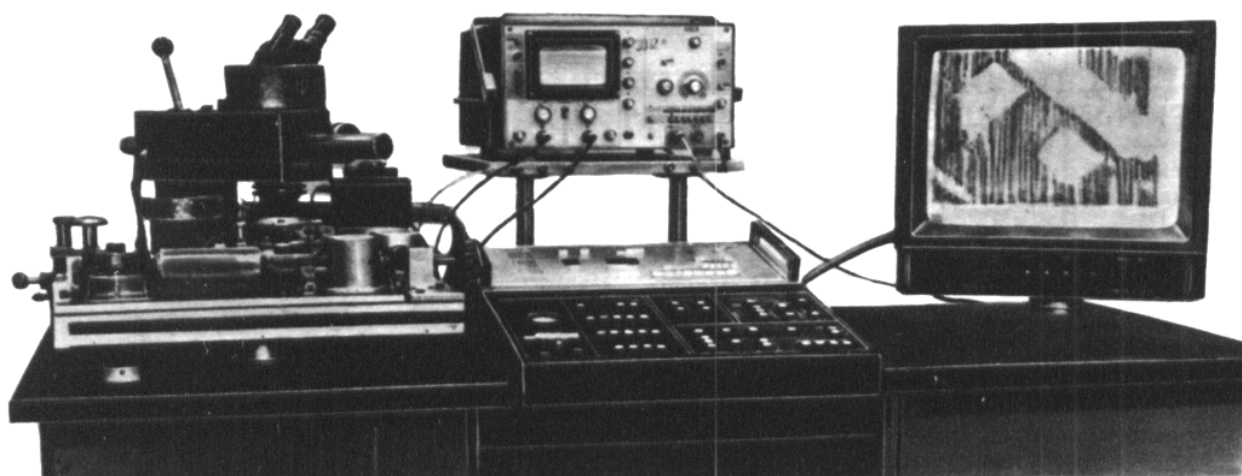
**Рис. 15.32.** СТМ-зображення плівки Au на моно-Si. ( $x \times y = 120 \times 120$  нм,  $z = 6,5$  нм.)

дослідницьких завдань. Наприклад, скануючий тунельний мікроскоп на атомних силах (СТМАС), тобто фактично АСМ (див. п. 15.2), дозволяє вивчати вже діелектричні плівки. Лазерним силовим мікроскопом можна реєструвати нерівності  $2 \div 5$  нм рельєфу поверхні довільного матеріалу на відстані  $2 \div 20$  нм. Магнітний силовий мікроскоп надзвичайно ефективний для досліджень магнітного поля, створеного доменною структурою феромагнітного взірця. А електростатичний силовий мікроскоп розроблено спеціально для створення топографії електричних властивостей структур ВІС і мікросхем, для вивчення розподілу та концентраційних профілів імплантованих атомів у Si та GaAs. Скануючий термічний мікроскоп може

реєструвати поверхневі зміни температури величиною  $0,001 \div 0,0001$  °С на ділянці поверхні до 30 нм, що важливо для контролю температурного поля мікросхем.

На особливу увагу заслуговує скануючий акустичний мікроскоп МАС-1 (рис. 15.33), призначений для дослідження поверхні та підповерхневої мікроструктури матеріалів, у тому числі під оптично непрозорими шарами, за допомогою якого можна здійснювати експрес-аналіз внутрішньої структури надграток. Серед основних характеристик цього мікроскопа слід вказати такі:

- роздільна здатність  $1 \div 2$  нм;
- час формування кадру зображення 40 с;
- робочий діапазон частот  $1,1 \div 1,5$  ГГц;
- розміри поверхні сканування  $50 \times 50$  мкм;
- в одному устаткуванні можна суміщати акустичний і оптичний канали.



**Рис. 15.33.** Зовнішній вигляд скануючого акустичного мікроскопа МАС-1

Отже, комплекс СТМ-ЕОМ та його модифікації є надійним інструментом для дослідження профілю поверхні, розсіювання електронів провідності, епітаксійного росту плівок у процесі формування шаруватих структур, плазмового травлення, вивчення фізичних і хімічних явищ на атомному рівні, що відкриває широкі можливості нанотехнології у формуванні новітньої елементної бази ВІС.

Таким чином, метод СТМ – один з ряду потужних сучасних методів дослідження морфології та локальних властивостей твердого тіла з високим просторовим розділенням. Використання його для діагностики ВІС дає можливість:

- вивчати фізичні та хімічні процеси на поверхні структур на атомному рівні;

- безпосередньо спостерігати дефекти поверхні, вимірювати їхні потенціали, зарядовий стан та інші параметри;

- досліджувати з нанометровим розділенням нерівності (шорсткість) поверхні, яка суттєвим чином впливає на поверхневе розсіювання електронів на поверхнях Si та GaAs.

Методи СТМ та АСМ особливо ефективні для дослідження лазерної кластеризації карбону, осадженого з іонно-плазмових потоків або шляхом магнетронного розпилення графітової мішені. Також ці методи можна успішно використовувати для дослідження процесів осадження підзатворного діелектрика з нітриду бора зі спрямованих іонно-плазмових потоків у технології формування КМОН GaAs структур.

## **Розділ. 16. ЗАСТОСУВАННЯ СПЕКТРАЛЬНОГО МІКРОАНАЛІЗУ ЛАЗЕРНО-ІНДУКОВАНОЇ ПЛАЗМИ ДЛЯ КОНТРОЛЮ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ЛОКАЛЬНИХ ДІЛЯНОК СТРУКТУР ВІС**

Стрімкий розвиток сучасної мікроелектронної техніки і значне зростання вимог щодо її якості, надійності та довговічності суттєво розширює перелік мікрооб'єктів аналізу і контролю. До них належать провідні, резистивні, напівпровідникові та діелектричні, об'ємні чи плівкові структури з металів, сплавів, елементарних напівпровідників, напівпровідникових сполук, діелектричних, гомо- та гетероепітаксійних шарів тощо, які використовують для формування сучасних виробів електронної техніки. Такі структури повинні мати певні фізичні, а отже, також необхідні експлуатаційні характеристики, які значною мірою залежать від хімічного складу речовини та ступеня її структурної досконалості.

Достатньо складні технологічні процеси формування структур ВІС можуть призводити до суттєвих змін хімічного складу матеріалів в об'ємі, особливо в приповерхневих шарах, а в результаті – до негативних змін експлуатаційних характеристик: зниження надійності та довговічності окремих ВІС. На жаль, часто це можна виявити тільки під час стендових випробувань або ж у випадку експлуатації ВІС за критичних умов.

Як було зазначено в попередніх розділах, більшість фізико-хімічних (спектрофотометричних, люмінесцентних, електрохімічних, кінетичних) та ряд фізичних (емісійно-електронних, атомно-абсорбційних, мас-спектрометричних, Оже-спектральних, рентгеноспектральних, радіоактиваційних) методів характеризуються низькою межею виявлення дефектів. Усі ці методи надзвичайно ефективні для дослідження значних об'ємів матеріалів мікроелектроніки, газових середовищ, а також складних технологічних процесів (іонної імплантації, прецизійної літографії, плазмохімії, епітаксії, осадження металевих і діелектричних шарів). Однак якщо об'єкт аналізу має незначні масу ( $\leq 0,01$  г) та площу локалізації ( $< 1,0$  мкм<sup>2</sup>), крім того руйнування чи зміна характеристик сусідніх структур поблизу об'єкта аналізу небажані чи неприйнятні, то найдоцільнішими є методи спектрального мікроаналізу.

У цьому розділі розглянуто фізичні основи, характеристики, типове обладнання, методику та результати застосування емісійного спектрального мікроаналізу лазерно-індукованої плазми (LIBS) для тестового контролю суб-і наномікронних структур ВІС, зокрема результати досліджень, проведених авторами на підприємстві ВАТ "Родон" (м. Івано-Франківськ).

### **16.1. Основні фізичні принципи методу LIBS**

Спектральний аналіз, як метод дослідження якісного складу речовини, відомий ще з 1859 року. Власне тоді Г. Кірхгоф та Р. Бунзен зробили висновок, що кожний хімічний елемент має свій унікальний, неповторний набір спектральних ліній, за яким його можна однозначно ідентифікувати. З появою квантової механіки стало можливим кількісно інтерпретувати



спектри випромінювання атомів та молекул, що було продемонстровано В. Герлахом 1925 року.

Розрізняють спектри випромінювання (емісії), поглинання (абсорбції) та флюоресценції, які реєструють за допомогою відповідного обладнання в інфрачервоній, видимій, ультрафіолетовій та рентгенівській ділянках спектра. Випромінювати чи поглинати кванти світла можуть як вільні атоми, так і окремі молекули, відповідно розрізняють атомарну чи молекулярну спектроскопію. Для збудження спектрів випромінювання пароподібну речовину нагрівають до високих ( $1000 \div 10000$  °C) температур за допомогою полум'я, електричної дуги постійного (змінного) струму або лазерного випромінювання, внаслідок чого отримують високотемпературну плазму. Додатково використовують керований або некерований високовольтний електроіскровий розряд або ж тліючий розряд постійного чи високо-частотного струму, причому такі види електричних розрядів застосовні також для збудження відносно холодної плазми (до 1000 °C).

На практиці найчастіше застосовують оптичний атомний спектральний аналіз емісійних спектрів (ЕОАСА), збуджених за допомогою дуги постійного чи змінного струму, а також керованого чи некерованого високовольтного електроіскрового розряду, що пов'язано з простотою реєстрування спектрів та відносно низькою вартістю необхідного устаткування. Такий метод спектрального аналізу мало придатний для потреб мікроелектронної промисловості, оскільки він застосовний тільки для окремо виділеної невеликої кількості аналізованої речовини та не дозволяє здійснювати аналіз безпосередньо на поверхні досліджуваної структури в малій локальній ділянці. Зі всіх названих вище способів збудження спектра тільки лазерне випромінювання можна сфокусувати у вузький пучок, що дозволяє за умов відповідної потужності випромінювання випаровувати речовину в точці фокусування та збуджувати плазму, тобто проводити локальний за площею і глибиною аналіз матеріалів.

Для проведення спектрального аналізу лазерне випромінювання вперше застосували 1962 року. Впродовж наступних декількох десятиліть методика такого аналізу то стрімко розвивалась, то переживала періоди спаду зацікавленості з боку вчених та технологів. Причиною цього була недостатня потужність лазерів, через що їх застосовували тільки для пробовідбору, тобто для випаровування та переведення в атомарний стан (атомізації) досліджуваної речовини. Збудження плазми здійснювали за допомогою дугового чи іскрового електричного розряду, внаслідок чого промислове устаткування було складним та громіздким. Крім того, електророзрядні джерела збудження часто призводили до різноманітних додаткових похибок і тим самим нівелювали унікальні властивості лазерного локального нагрівання аналізованих структур. Серед типових промислових та експериментальних устаткувань того часу слід виділити такі, як МСЛ-2, СМА-1, СМА-10, "Коралл" та "Аргунь".

Приблизно з того часу походить сучасна англomовна назва методу – Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). В Україні для цього методу

усталений термін відсутній, натомість є ряд еквівалентних назв: лазерно-іскрова емісійна спектрометрія (спектроскопія) – ЛІЕС, спектроскопія лазерно-індукованої плазми – СЛІП, лазерно-атомна емісійна спектроскопія – ЛАЕС тощо, які фактично є прямим перекладом з російськомовних термінів.

Звісно, точнішою назвою методу слід вважати Laser Induced Plasma Spectroscopy – LIPS, однак пошук інформації в мережі Internet за такою аббревіатурою в кращому випадку відсилав би читача на рекламні сайти косметичних фірм. Зазначений приклад ще раз свідчить про необхідність відповідального підходу до обрання назви методу, пристрою, технології тощо. Тому слід уникати таких назв, аббревіатура яких збігається з існуючими словами українського, російського чи іншого словників. З огляду на це ще одна російськомовна назва методу LIBS – Спектрометрия плазмы с лазерной абляцией и возбуждением (СПЛАВ) – є вельми невдалою.

З появою потужних лазерів стало можливим здійснювати одночасно як пробовідбір, так і збудження плазми без додаткових електроіскрових систем. Завдяки цьому суттєво підвищилась роздільна здатність методу і відтворюваність результатів аналізу, зменшились габаритні розміри, енергоспоживання та вартість устаткування. Застосування сучасної обчислювальної техніки для керування процесом аналізу, реєстрування та опрацювання спектрів додатково підвищує можливості експериментатора, тому за останніх 15 ÷ 20 років метод LIBS переживає своє відродження.

Чутливість LIBS достатньо висока. Межа виявлення хімічного елемента становить  $10^{-10}$  г, при цьому його мінімальна концентрація у точці аналізу залежно від типу елемента може становити від  $10^{-4}$  % до  $10^{-1}$  %. Точність методу сягає  $\pm(1 \div 5)$ %, що значно вище точності хімічного аналізу у випадку низьких (до 1%) концентрацій хімічного елемента. Точності обох методів приблизно однакові у разі концентрацій 1 ÷ 10%, і тільки для високих концентрацій хімічний аналіз є точнішим. Важливою перевагою методу є його локальність. Так, наприклад, діаметр локальної ділянки аналізу становить 10 ÷ 100 мкм, а глибина – 5 ÷ 20 мкм.

Ще однією перевагою методу LIBS є його експресність, тобто швидкість аналізу, яка значно перевищує швидкість спектрального аналізу іншими методами, оскільки LIBS не вимагає розділення проби на окремі компоненти (як у мас-спектрометричних методах) та будь-якого попереднього приготування взірця. Аналіз методом LIBS можна здійснити всього за декілька хвилин.

## **16.2. Вибір параметрів лазерного випромінювання, оптимальних для локального аналізу мікрооб'єктів**

Результат дії лазерного випромінювання на взірець та аналітична інформативність спектрів плазми, що при цьому виникає, залежать як від властивостей самого матеріалу чи речовини взірця, так і від параметрів лазерного випромінювання: довжини хвилі, режиму генерування, енергії, тривалості та частоти повторення імпульсів, фокусування променя.

Під час взаємодії лазерного випромінювання з твердим тілом деяка

частина падаючого на поверхню матеріалу потоку світлової енергії поглинається, а інша – відбивається. Частка відбитої енергії залежить від довжини хвилі випромінювання та стану поверхні матеріалу і зазвичай становить  $0,4 \div 0,98$  всього світлового потоку. Якщо ж поверхня додатково покрита оксидом або має значну шорсткість, то значення коефіцієнта відбиття суттєво зменшується.

Глибина проникнення світлової енергії в тверде тіло визначається коефіцієнтом поглинання  $\alpha$  і залежить від виду речовини (матеріалу) та від довжини  $\lambda$  хвилі випромінювання лазера. Для більшості матеріалів поза вікнами їхньої прозорості ця глибина становить  $(5 \div 50)$  нм. Далі передавання енергії із зони поглинання вглиб матеріалу здійснюється винятково за рахунок теплопровідності.

Якщо поглинутої енергії недостатньо для розплавлення приповерхневих шарів, то вона головним чином витрачається на нагрівання всього об'єму взірця. З підвищенням щільності світлового потоку відбувається розплавлення приповерхневих шарів матеріалу. Чим щільніший світловий потік, тим більша глибина розплавлення. При цьому відбувається також незначне випаровування матеріалу. Ще більше зростання щільності світлового потоку призводить до різкого збільшення частки випаруваного матеріалу, утворюються окремі краплі та частинки речовини, які за рахунок дії пари покидають зону взаємодії лазерного променя з матеріалом. З подальшим зростанням щільності світлового потоку відбувається інтенсивне випаровування матеріалу (з мінімальною кількістю рідкої фази) та викид його у вигляді пари із зони взаємодії.

Пара речовини також поглинає енергію зростаючого лазерного випромінювання, що призводить до її атомізації (розпаду на окремі атоми). Атоми пари іонізуються внаслідок взаємних зіткнень та опромінення квантами лазерного променя. Чим вища щільність світлового потоку, тим більша частка іонізованих атомів. У результаті майже повної іонізації утворюється так званий плазмовий факел.

Як відомо, лазерне випромінювання може бути неперервним або імпульсним. Найвищу потужність світлового випромінювання ( $10^4 \div 10^9$  Вт) дають імпульсні лазери, тоді як лазери неперервної дії мають потужність від  $10^{-3}$  до  $10^3$  Вт. Випаровування за допомогою неперервного лазерного випромінювання можливе тільки за найвищих потужностей таких лазерів і відрізняється від термічного випаровування лише локалізацією зони нагрівання матеріалу. Тому для отримання збудженої плазми на практиці застосовують головним чином потужні імпульсні лазери, які в свою чергу можуть забезпечувати як вільне генерування імпульсів, так і режим з модульованою добротністю оптичного середовища, так звані піко- чи фемтосекундні лазери.

Тривалість імпульсу лазерів з вільним генеруванням імпульсів сягає  $10^{-3}$  с, а імпульсна потужність –  $10^6$  Вт. Механізм випаровування в цьому випадку є значно складнішим порівняно з дією неперервних лазерів і визначається імпульсним характером та густиною потужності випромінювання, теплопровідністю матеріалу, а також наявністю чи відсутністю пікової

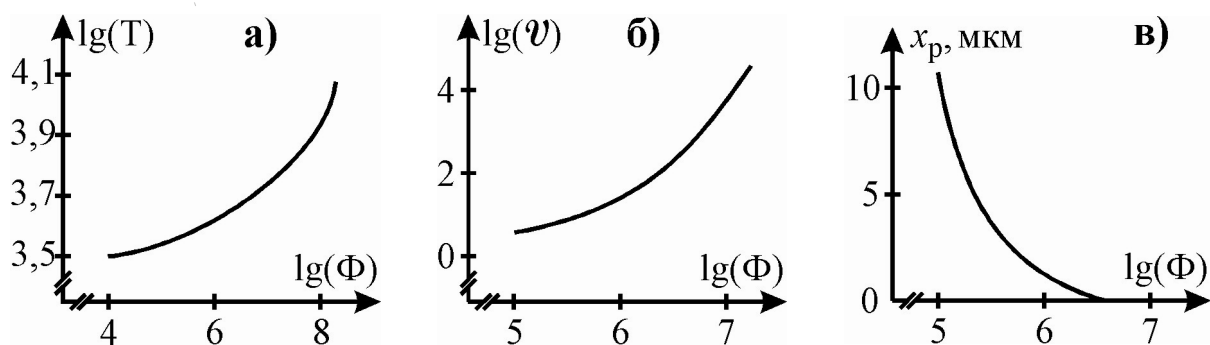
(в часі) структури лазерного імпульсу. В режимі вільного генерування енергія імпульсів здебільшого витрачається на розплавлення матеріалу, причому глибина зони прогріву за один імпульс може досягати декількох міліметрів. Лазерна абляція (лазерна десорбція, випаровування) при цьому є неосновним процесом, тому частка пароподібної фази порівняно незначна. На практиці використання лазерів з вільним генеруванням імпульсів, як і неперервних, потребує додаткового збудження плазми за допомогою електричного розряду.

Лазери з модульованою добротністю забезпечують тривалість імпульсів порядку  $10^{-8} \div 10^{-7}$  с, а імпульсна потужність зростає до  $10^9$  Вт. Дія таких імпульсів випромінювання на матеріал призводить головним чином до локального випаровування з утворенням плазмового факела. На процес випаровування впливає екрануюча дія продуктів випаровування та характер динамічних процесів у плазмовому факелі, внаслідок чого глибина руйнування об'єкта є незначною (десятки мкм для густин потоку випромінювання понад  $10^9$  Вт/см<sup>2</sup>).

Оцінювання частки атомарної фази в продуктах руйнування шляхом порівняння інтенсивності лінійчатого випромінювання лазерної плазми показали, що в плазмі, яка формується лазером з модульованою добротністю, відносна доля атомів речовини (матеріалу) мішені в  $10 \div 20$  разів вища, ніж у плазмі, що формується лазером у режимі вільного генерування. Саме тому піко- та фемтосекундні лазери забезпечують найсприятливіші умови для реалізації аналітичних можливостей прямого емісійного лазерного мікроаналізу.

Більшість хімічних елементів може перебувати в атомарному стані тільки за високих температур. Процеси поширення пари речовини та її взаємодія з атмосферою різко знижують температуру поверхні факела, і якщо тиск пари досягає значення тиску насиченої пари, то відбувається її конденсація. Час найбільшої аналітичної інформативності спектра лазерної плазми, таким чином, відповідає проміжку між актом нагрівання (власне лазерний імпульс) і початком конденсації. Розрахунок показує, що час існування атомарної пари, необхідний для реєстрування аналітичного сигналу, забезпечується за умов нагрівання зони аналізу до температур  $\geq 10^4$  К за час  $\leq 10^{-7}$  с. У випадку фіксованої тривалості імпульсів температура поверхні, швидкість випаровування та глибина зони розплавлення суттєво залежать від густини потоку лазерного випромінювання. Характер цих залежностей для мішені Fe демонструє рис. 16.1. Наявність метастабільного розплаву в зоні дії лазерного променя призводить до того, що поряд з атомарною може з'явитися також рідка фаза.

Наявність рідкої фази в парі стрімко знижує чутливість аналізу. Очевидно, що чим менша товщина розплаву, тим менша величина крапель рідкої фази, захоплених об'ємним випаровуванням у парову фазу. Оскільки товщина шару розплаву зменшується зі зростанням густини випромінювання, то, не вдаючись до розгляду процесів об'ємного пароутворення, можемо відмітити, що максимальна кількість атомарної пароподібної фази в



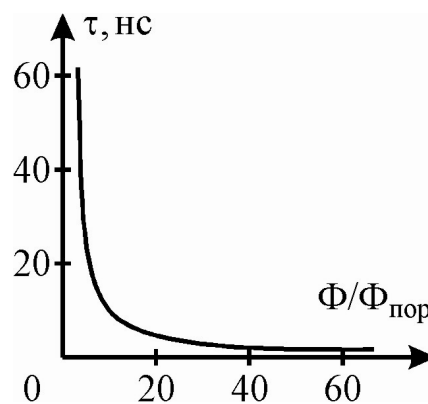
**Рис. 16.1.** Залежності а) температури поверхні (К); б) швидкості випаровування  $v$  (м/с); в) товщини шару розплаву  $x_p$  (мкм) від густини потоку лазерного випромінювання  $\Phi$  (Вт/см<sup>2</sup>) для взірців із заліза (Fe)

продуктах випаровування, а отже і оптимальні для проведення лазерного аналізу умови реалізуються за таких густин потоку лазерного випромінювання, за яких температура сусідніх з факелом ділянок поверхні дещо нижча, ніж температура плавлення ( $0,6 \div 0,8 T_{\text{пл}}$ ).

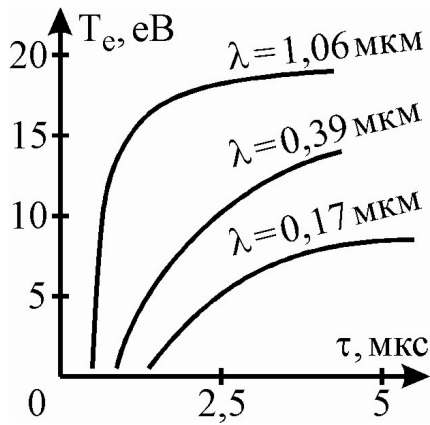
З підвищенням температури пари до  $10^4$  К в ній, крім атомів і конденсованої фази, містяться також іони та електрони (плазма). Кожен з продуктів ерозії певною мірою поглинає лазерне випромінювання. Це призводить до стрімкого підвищення температури пари, оскільки коефіцієнт поглинання пари експоненційно залежить від температури. Таке підвищення температури викликає лавиноподібне зростання кількості поглинутих частинок, іншими словами, виникає спалах поглинання та спалах свічення. Екранування поверхні сприяє зменшенню потоку енергії до поверхні та призводить до різкого розігріву плазми. Чим швидше виникає спалах поглинання, тим ефективніше нагрівається до високої температури пара речовини.

Для утворення плазми необхідна деяка порогова (мінімальна) густина потоку випромінювання  $\Phi_{\text{пор}}$ , яку можна досягнути підвищенням енергії лазерного імпульсу або зменшенням його тривалості. Порогова густина потоку енергії залежить від теплоти випаровування речовини, теплопровідності матеріалу та тривалості нагрівання (лазерного імпульсу) і для більшості досліджуваних елементів становить приблизно  $10^5 \div 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>.

Час утворення плазми суттєвим чином залежить від того, наскільки імпульсна густина потоку лазерного випромінювання  $\Phi$  перевищує її порогове значення  $\Phi_{\text{пор}}$  (рис. 16.2). Можна помітити, що якщо таке перевищення становить  $(5 \div 20) \cdot \Phi_{\text{пор}}$ , то плазма утворюється вже за  $(2 \div 20) \cdot 10^{-9}$  с, що приблизно на порядок менше тривалості лазерного імпульсу ( $10^{-8} \div 10^{-7}$  с). Це означає, що значна частина енергії імпульсу витрачатиметься на нагріван-



**Рис. 16.2.** Залежність часу утворення плазми від імпульсної густини потоку лазерного випромінювання



**Рис. 16.3.** Залежність електронної температури плазми алюмінію від початку дії лазерного імпульсу з густиною потужності  $4 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$

(у електронвольтах), які здатні іонізувати іони. Внаслідок значної відмінності мас електронів та іонів обмін енергією між ними суттєво сповільнений, тому електронна температура нерівноважної плазми значно (інколи на  $1 \div 2$  порядки) перевищує температуру іонів. У рівноважній плазмі обидві температури однакові.

Умова фокусування випромінювання також суттєвим чином впливає як на ефективність нагрівання пари, так і на час виникнення спалаху. Чим жорсткіше фокусування, тим ефективніше нагрівається пара і тим швидше настає спалах. Зазвичай за умов тривалості імпульсу приблизно  $10^{-8}$  с та густини потужності  $10^8 \div 10^9 \text{ Вт/см}^2$  середній заряд  $Z$  іонів плазми приблизно рівний п'яти. Розширення плазми призводить до зниження її температури та густини, що в свою чергу сприяє процесу рекомбінації. Для спектрального аналізу випромінювання іонів з кратністю  $4 \div 5$  малопридатне, оскільки воно належить діапазону далекого вакуумного ультрафіолету. Тому для отримання інтенсивного лінійчатого випромінювання у видимому та близькому ультрафіолетовому діапазонах слід забезпечити ефективну електронну рекомбінацію за умови  $Z = 3$ .

На сьогодні ще відсутня єдина думка щодо процесу формування енергетичного та зарядного стану іонів в утвореній плазмі. Дослідженнями встановлено, що вихід іонів певного зарядового стану за однакових інших умов залежить від початкового розміру факелу плазми, що визначається жорсткістю фокусування випромінювання. Найбільш сприятливою в аналітичному відношенні є плазма зі значним початковим розміром. У такій плазмі хвиля розрідження досягає центру згустку за триваліший проміжок часу порівняно з характерним часом рекомбінації багатозарядних іонів. Наприклад, максимальний вихід багатозарядних іонів алюмінію за умови густини потужності  $\Phi = 10^9 \text{ Вт/см}^2$  відповідає діаметру плями фокусування приблизно  $0,5 \div 0,6 \text{ мм}$ .

ня утвореної плазми та збудження її свічення.

Не менш важливим є вибір довжини хвилі лазерного випромінювання, оскільки від неї залежать величини коефіцієнтів поглинання як матеріалу взірця, так і випаруваної пари, а отже, кількість поглинутої взірцем та парою енергії. Результати експериментів та розрахунків, наведених різними дослідниками, вказують на те, що довгохвильове випромінювання нагріває плазму ефективніше та швидше. На рис. 16.3 показано залежності так званої електронної температури плазми ( $T_e$ ), утвореної з пари алюмінію, від часу дії імпульсу лазерного випромінювання з різними довжинами хвиль. Тут електронна температура описує не стільки саму температуру плазми, скільки середню енергію електронів

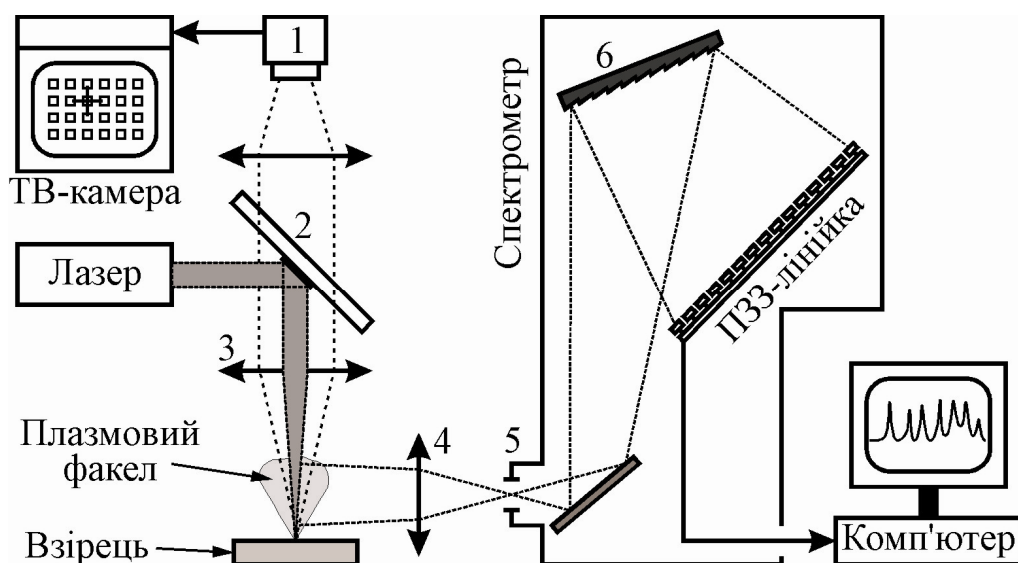
Тут слід вказати на ще один момент, який для практичної спектроскопії має велике значення. Оскільки умови рекомбінації не залежать від сорту іонів, то в процесі рекомбінації повністю нівелюються властивості іонів різних елементів. У кожний момент часу пропорції між кількостями іонів різних елементів, але з однаковим зарядом, будуть збігатися з пропорціями між повними кількостями цих же елементів у початковій плазмі. У разі дослідження багатокомпонентних об'єктів це дозволяє використовувати однокомпонентні мішені як еталонні взірці. Не менш важливим чинником також є те, що за умови  $\Phi \geq 10^8 \text{ Вт/см}^2$  всі компоненти матеріалу взірця випаровуються практично рівномірно.

### 16.3. Обладнання та компоненти систем LIBS

Конструктивно спектрометр LIBS складається з лазерного джерела для утворення факела (пробовідбору) та збудження спектра, диспергуючого пристрою (спектрометра), а також пристроїв реєстрування та опрацювання спектрів (рис. 16.4).

Як уже було зазначено (п. 16.2), необхідну імпульсну потужність і тривалість імпульсу забезпечують переважно піко- та фемтосекундні лазери з модульованою добротністю. В таких лазерах робочим є тверде середовище: алюмо-ітрієвий гранат  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , легований неодимом чи ітербієм, так звані Nd:YAG (1,064 мкм) та Yb:YAG (1,03 мкм) відповідно, або неодимове скло – Nd:Glass (1,062 мкм для силікатного та 1,054 мкм для фосфатного скла). Інші види лазерів практично не використовують через недостатню потужність, складність конструкції, їхні габарити та вартість.

Розроблено ряд різноманітних конструкцій Nd:YAG, Yb:YAG та Nd:Glass, які відрізняються розмірами та споживаною потужністю: від



**Рис. 16.4.** Схема типового устаткування LIBS: 1) відеошукач для вибору точки проведення аналізу на поверхні взірця; 2) дзеркало; 3) об'єктив фокусування лазерного променя; 4) вхідний об'єктив спектрометра; 5) вхідна щілина; 6) диспергуючий елемент (дифракційні ґрати)

малогабаритних, яких використовують у переносних та ручних системах LIBS, до стаціонарних, які входять до складу промислових та лабораторних устаткувань. Існує ряд систем LIBS, за допомогою яких можна досліджувати хімічний склад віддалених об'єктів, зокрема такі пристрої встановлені на марсоході "Curiosity", що може аналізувати породи на поверхні Марса на відстані до 7 м.

Диспергуючі пристрої (спектрографи) здійснюють розклад випромінювання плазми факела в спектр. До них належать: 1) класичні спектральні пристрої на основі призми чи дифракційних ґрат; 2) вузькосмугові інтерференційні світлофільтри; 3) Фур'є-спектрометри, тобто пристрої з частотним модулюванням світлового потоку); 4) спектрометри з інтерференційним селективним амплітудним модулюванням світлового потоку.

Основними елементами будь-якого спектрометра (див. рис. 16.4) є вхідна щілина (5) та диспергуючий елемент (6), у фокальній площині якого встановлюють або вихідну щілину з детектором випромінювання за нею, або безпосередньо детектор випромінювання: фотопластинку чи ПЗЗ-лінійку. Вхідна щілина спектрографа виконує роль освітлювача диспергуючого елемента, який відхиляє пучок світла на різні кути, залежно від довжини хвилі падаючого випромінювання.

Основною характеристикою спектрографа є його кутова дисперсія  $D_{\phi} = d\phi / d\lambda$ , яка значною мірою визначається кутовою дисперсією диспергуючого елемента. В класичних спектрографах застосовують два типи таких елементів: призма та дифракційні ґрати. Для систем LIBS призма малопридатна, оскільки її кутова дисперсія невисока (низька роздільна здатність за довжиною хвилі), крім того, матеріал призми сильно поглинає падаюче випромінювання в діапазоні ближнього чи вакуумного ультрафіолету.

Кутова дисперсія дифракційних ґрат визначається їхньою сталою, тобто кількістю штрихів на міліметр. Сучасні технології дозволяють виготовляти високороздільні дифракційні ґрати значної площі (великої світлосили), а також увігнуті дифракційні ґрати, які поєднують функції диспергуючого та фокусуєчого елементів. Увігнуті дифракційні ґрати дозволяють істотно спростити схему спектрального пристрою, оскільки для отримання спектра, крім самих ґрат, необхідна тільки вхідна щілина. Такі спектральні прилади незамінні для діапазону вакуумного ультрафіолету ( $\lambda < 100$  нм). Зазвичай увігнуті дифракційні ґрати розташовуються на колі Роуланда (див. п. 6.2), тоді спектр також фокусується на цьому колі.

Для підвищення роздільної здатності спектрографа можна застосовувати подвійну чи потрійну схему, яка передбачає послідовне розщеплення випромінювання у спектр. Такі системи часто використовують у малогабаритних спектрографах, зокрема в системах LIBS.

Інтерференційні світлофільтри, Фур'є-спектрометри та спектрометри з інтерференційним селективним амплітудним модулюванням світлового потоку мають надзвичайно високу роздільну здатність, однак вузький робочий діапазон довжин хвиль, тому можуть використовуватися для дослідження на вміст конкретних хімічних елементів або ж для розділення



накладених одна на одну спектральних ліній.

В системах LIBS здебільшого застосовують два способи реєстрування спектра: фотопластинка та пристрій із зарядовим зв'язком (ПЗЗ). Принцип дії фотопластинки полягає в тому, що кількість відновлених до металічного срібла монокристалів AgBr (почорніння) пропорційна інтенсивності падаючого на фотопластинку випромінювання. Щільність почорніння  $S$  засвіченої ділянки фотошару вимірюють спеціальним приладом – мікрофотометром.

Пристрої із зарядовим зв'язком використовують явище внутрішнього фотоефекту. ПЗЗ поділяються на одновимірні (лінійні) та двовимірні (матричні) системи фотодіодних комірок, виготовлених на єдиній напівпровідниковій пластині. Така фотодіодна комірка оточена з усіх боків збідненим шаром і може тривалий час зберігати накопичений заряд. Освітлення фотодіодної комірки призводить до зростання цього заряду пропорційно інтенсивності падаючого випромінювання.

Для зчитування інформації з усіх комірок ПЗЗ-структури здійснюється спрямоване перенесення заряду з однієї комірки в іншу завдяки системі внутрішньої комутації з послідовним виведенням зарядів на зовнішній вимірювальний пристрій. ПЗЗ-лінійка зазвичай розташовується у фокальній площині диспергуючого пристрою, а її під'єднання до ЕОМ забезпечує швидке зчитування та опрацювання спектрів.

Розглянемо типове обладнання автоматизованої системи LIBS, розробленої в лабораторії атомного спектрального аналізу з ІФ АН Білорусії (м. Мінськ) сумісно з ЦКБ "Фотон" (м. Казань). Така система дозволяє здійснювати якісний і кількісний аналіз елементного складу в діапазоні довжин хвиль  $235 \div 700$  нм (для Si- та GaAs-структур) у режимах фотографічного і фотоелектричного (ПЗЗ) реєстрування спектрів. До її складу входять:

- лазерне джерело збудження спектрів ЛТИ-214;
- дифракційний спектрограф ДФС-458;
- фотоелектричний ПЗЗ;
- персональний комп'ютер.

Лазерне джерело збудження спектрів складається з лазерного випромінювача з оптичною системою, блока переміщення лазерного випромінювача і предметного столика відносно оптичної осі спектрографа з панеллю керування, візуальної та телевізійної системи спостереження за зоною лазерного ураження об'єкта, блока живлення лазера та керування електрооптичним затвором, блока охолодження деіонізованою водою, блока контролю енергії лазерних імпульсів та задання їхньої кількості.

Джерелом збудження є імпульсний Nd:YAG-лазер типу ЛТИ-214. Лазер ЛТИ-214 може працювати в режимі вільного генерування або модульованої добротності (моноімпульсному режимі) з довжиною хвилі  $\lambda = 1,06$  мкм. Частоту імпульсів можна задавати в межах  $1 \div 50$  Гц. Реєструючим пристроєм є дифракційний спектрограф ДФС-453 зі змінними дифракційними ґратами (900, 1200 та 1800 штрихів/мм) в діапазоні довжини хвиль  $210 \div 700$  нм та фотоелектрична приставка на основі ПЗЗ-структури з керуванням від персонального комп'ютера. Перехід на фотографічний режим

роботи спектрографа здійснюється простою заміною касети з чотирма ПЗЗ-лінійками на фотокасету.

Пакет прикладних програм забезпечує проведення кількісного аналізу як в режимі накопичення в часі ( $40 \div 1000$  мс), так і за кількістю імпульсів, з використанням від одного до трьох еталонів. Одночасно можна завантажувати до двадцяти взірців та аналізувати їхні спектри за чотирма вибраними аналітичними лініями. Конструкція мікроаналізатора передбачає можливість проведення аналізу в атмосфері інертних чистих газів (Ar, He, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) або за умов вакууму

#### 16.4. Проведення кількісного аналізу за допомогою LIBS

Як уже зазначалось, коло об'єктів дослідження в технології формування структур ВІС є достатньо широким і входить до складу так званого тестового контролю. Вибираючи вимірювальний прилад для елементного локального аналізу слід звертати увагу також на такі його характеристики, як ціна, габарити, простота обслуговування, можливість автоматизації процесу вимірювання та опрацювання результатів, які є хоч і другорядними, однак не менш важливими, особливо за сучасної економічної кризи.

Відтворюваність результатів, що визначається діапазоном вимірюваних концентрацій, межами виявлення, кількістю елементів, які можна відрізнити один від одного, мінімальною кількістю випаровувань проби, просторовою роздільною здатністю вздовж поверхні і за глибиною – це і є ті основні

**Табл. 16.1.** Порівняльні стандартні відхилення логарифмів інтенсивності  $\lg(I)$  та відносної інтенсивності  $\lg(I/I_0)$  ліній сплаву АК-1, отримані зі спектрів лазерної плазми та плазми високовольтної іскри

Довжина хвилі лінії, нм	Лазерна плазма		Плазма іскри	
	$\lg(I)$	$\lg(I/I_0)$	$\lg(I)$	$\lg(I/I_0)$
Al II (281,6)	0,043		0,052	
Al I (305,7)	0,042		0,086	
Fe II (259,9)	0,025		0,035	
Mn II (257,6)	0,024		0,039	
Mg I (277,9)	0,026		0,054	
Mg II (279,0)	0,020		0,046	
Al II (281,6) – Al I (305,7)		0,024		0,021
Al I (266,0) – Al I (305,7)		0,031		0,026
Al I (266,0) – Al I (265,2)		0,012		0,015
Mg II (279,0) – Mg I (277,9)		0,018		0,020
Mg I (277,9) – Al I (266,0)		0,030		0,023
Fe II (259,9) – Al II (281,6)		0,029		0,012
Mn II (260,5) – Al II (281,6)		0,021		0,020
Si I (288,1) – Al I (266,0)		0,033		0,020
Cu I (327,4) – Al I (266,0)		0,030		0,041

критерії, які доводиться оцінювати аналітику, розв'язуючи питання щодо використання того чи іншого устаткування. Розглянемо детальніше оцінювання відтворюваності спектральних характеристик лазерної плазми.

Оцінювання відтворюваності спектральних характеристик лазерної плазми (факела) можна здійснити шляхом порівняння такої плазми з найбільш стабільним джерелом емісійних спектрів – плазмою, отриманою за допомогою високовольтної електричної іскри. Для прикладу в табл. 16.1 наведено стандартні відхилення логарифмів інтенсивностей ліній різних елементів алюмінієвого сплаву АК-1, який використовують для металізації верхнього рівня розведення субмікронних ВІС. Тут результати отримані шляхом опрацювання 30-и спектрів, які реєстрували на єдиній пластині. Цей метод дозволяє добре оцінювати локальну корозію чи локальну електроміграцію не тільки в алюмінієвих сплавах АК-1, АКГо-1-1, але й у силіцидах, поліцидах, вольфрамових чи молібденових затворах МОН-структур. З табл. 16.1 видно, що логарифми інтенсивностей ліній елементів алюмінієвого сплаву відтворюються в лазерній плазмі точніше, а відносні інтенсивності різних пар ліній приблизно однакові для обох типів джерел.

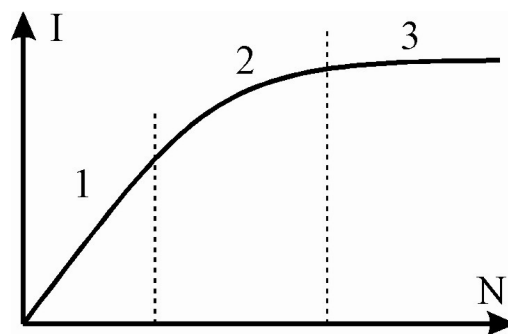
**Кількісний аналіз.** Для кількісного аналізу речовин і матеріалів в емісійній та абсорбційній атомній спектроскопії використовують залежність інтенсивності спектральної лінії елемента від кількості атомів цього елемента в плазмі джерела світла, яка називається "кривою зростання" (рис. 16.5).

За умови невисоких концентрацій випромінюючих атомів аналізованого елемента у плазмі, інтенсивність вибраної лінії випромінювання прямопропорційна їхній кількості (ділянка 1). В міру збільшення кількості випромінюючих атомів підвищується оптична щільність плазми для цієї спектральної лінії, внаслідок чого зростає її самопоглинання, що призводить до сповільнення зростання інтенсивності лінії. Залежність між інтенсивністю і концентрацією стає дедалі складнішою (ділянка 2). З подальшим підвищенням концентрації випромінюючих атомів самопоглинання спектральної лінії стає настільки сильним, що повністю припиняється зростання її інтенсивності (ділянка 3).

Існує емпірична формула, яка пов'язує інтенсивність спектральної лінії та концентрацію елемента у взірці, запропонована ще в 1930-х роках, так зване рівняння Шайбе-Ломакіна (Scheibe-Lomakin):

$$I = a \cdot C^b, \quad (16.1)$$

де  $a = A \cdot \exp(-E/kT)$ ,  $A$  – стала для заданої спектральної лінії величина, яка залежить від енергії фотона та чисел збудженого і нульового термів,  $C$  – концентрація аналізованої речовини у взірці,  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – температура плазми,  $b$  – коефіцієнт самопоглинання. Для однієї і тієї ж спектральної лінії за умови істотно



**Рис. 16.5.** Залежність інтенсивності  $I$  спектральної лінії елемента від кількості  $N$  випромінюючих атомів у плазмі

різних концентрацій елемента в досліджуваному взірці, а також за різних умов атомізації та збудження спектру коефіцієнти  $a$  і  $b$  будуть різними. Проте в межах одного-двох порядків зміни величини концентрації елемента у взірці значення коефіцієнтів  $a$  і  $b$  залишаються сталими. Для низьких концентрацій  $b = 1$ , а в міру її зростання величина  $b$  зменшується.

В атомній спектроскопії визначення вмісту елементів завжди є відносним. Під час аналізу використовують калібрувальну залежність аналітичного сигналу спектральної лінії від вмісту елемента у взірці, отриману за допомогою певної кількості взірців порівняння або комплекту стандартних взірців (еталонів). Розрізняють такі методи кількісного аналізу:

1. Метод еталонних взірців (метод трьох еталонів). За використовуваною для аналізу методикою одночасно зі спектрами аналізованих взірців реєструють спектри декількох взірців порівняння. У цих спектрах вимірюють інтенсивності  $I$  лінії аналізованого елемента з відомою концентрацією  $C$  у взірцях порівняння. Далі будують градувальну залежність у координатах  $\lg(C) - \lg(I)$ , за якою для аналітичного сигналу  $\lg(I_x)$  в аналізованому взірці знаходять значення  $\lg(C_x)$ , яке відповідає вмісту досліджуваного елемента. При цьому визначення вмісту елемента в аналізованому взірці здійснюється в межах між найвищою та найнижчою концентраціями цього елемента у взірцях порівняння. У зв'язку з цим кількість еталонних взірців залежить від інтервалу можливих значень вмісту елемента в аналізованому взірці: чим ширший цей інтервал, тим більшу кількість взірців порівняння необхідно для побудови градувальної залежності.

2. Метод додатків. Для градування використовують проби аналізованого взірця з різними за величиною додатками аналізованого елемента. В такий спосіб отримують набір взірців порівняння, у яких хімічний склад основи повністю збігається з основним складом аналізованого взірця. Додаткову кількість аналізованого елемента можна внести у взірець за допомогою, наприклад, іонної імплантації.

Сучасні емісійні спектрографи на базі ПЗЗ-структур та персонального комп'ютера дозволяють реєструвати спектри та опрацьовувати отримані результати в автоматичному режимі з використанням певного програмного забезпечення. Однак ще до недавнього часу єдиним способом реєстрування спектру була фотопластинка, а визначення інтенсивності аналітичної лінії спектра полягало у вимірюванні ступеня почорніння фотоемульсії. Методика опрацювання таких вимірювань практично у незмінному вигляді використовується у сучасних комп'ютеризованих спектрографах, тому детально розглянемо її на прикладі визначення меж виявлення хімічного елемента.

Межа виявлення обчислюється як значення концентрації елемента, за якої інтенсивність його аналітичної лінії становить  $1/7$  інтенсивності тла, виміряного поблизу лінії. З урахуванням реальної відтворюваності інтенсивностей ліній і тла встановлено, що така умова повністю відповідає критерію Кайзера щодо факторного аналізу.

Для оцінювання межі виявлення реєструють (фотографують) з однаковою експозицією по три спектри кожного еталону заданого компонентного

складу та вимірюють інтенсивність (почорніння) ліній  $S_{л+т}$  і тла  $S_{т}$ . На побудованій характеристичній кривій чутливості ПЗЗ (фотопластинки) визначають логарифм інтенсивності тла  $lg(S_{т})$  і логарифм інтенсивності ліній з тлом  $lg(S_{л+т})$ . Далі отримують величини інтенсивностей ліній з тлом  $I_{л+т}$  і тла  $I_{т}$ , різниця між якими і є шукана інтенсивність лінії  $I_{л}$ .

Якщо серед набору використовуваних еталонів відсутній взірець з концентрацією елементів на рівні межі виявлення, то графік екстраполяції, як залежність  $lg(I_{л})$  від  $lg(C_{л})$ , дозволяє з достатньою точністю визначити цю межу (рис. 16.6), якщо вона розташовується на продовженні графіка.

Розглянемо оцінювання межі виявлення Mn за лінією 257,6 нм в титановому сплаві, який використовують для виготовлення мішеней у технології магнетронного формування нітриду титану TiN. Табл. 16.2 містить результати вимірювання інтенсивності аналітичної лінії для п'яти еталонних взірців з різними концентраціями аналізованого елемента, необхідні для побудови графіка на рис. 16.6, як залежності  $lg(I_{Mn}) = f[lg(C_{Mn})]$ .

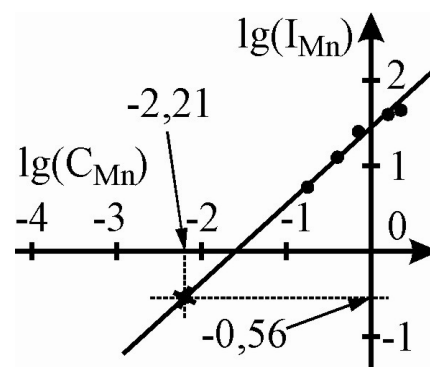
**Табл. 16.2.** Параметри аналітичної лінії Mn II (257,6 нм) в еталонних взірцях титанового сплаву, необхідні для визначення межі виявлення марганцю

Номер еталона	$C_{Mn}$	$lg(C_{Mn})$	$lg(I_{Mn+т})$	$lg(I_{т})$	$I_{Mn+т}$	$I_{т}$	$I_{Mn}$	$lg(I_{Mn})$
31	0,18	-0,74	0,88	0,23	7,59	1,70	5,89	0,77
32	0,71	-0,15	1,43	0,30	26,92	2,00	24,92	1,40
33	1,48	0,17	1,58	0,30	38,02	2,00	36,02	1,56
34	0,40	-0,39	1,15	0,31	14,13	2,04	12,09	1,08
35	2,25	0,35	1,65	0,24	44,67	1,74	42,93	1,63

Середнє значення  $I_{т}$  для всіх п'яти еталонів становить приблизно 1,90. Тому  $1/7$  цієї величини  $I_{т}^* \approx 0,27$ , а її логарифм  $lg(I_{т}^*/7) \approx -0,56$ . На продовженні графіка (рис. 16.6) знаходимо точку зі значенням  $lg(I_{Mn}) = -0,56$ , якій відповідає значення  $lg(C_{Mn}) \approx -2,21$ . Тоді межа виявлення марганцю становитиме  $10^{-2,21} \approx 0,0062$ , тобто мінімальна концентрація магнію, яку можна визначити за аналітичною лінією 257,6 нм в титановому сплаві, всього 0,62%.

Описані результати були отримані з використанням для збудження спектрів випромінювання неодимового лазера, який забезпечував:

- тривалість імпульсу – 20 нс;
- густину потужності –  $3 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>;
- фокусування плями – жорстке (30 мкм);



**Рис. 16.6.** Калібрувальний графік залежності інтенсивності лінії Mn II (257,6 нм) від концентрації марганцю  $C_{Mn}$  в еталонних взірцях

частоту імпульсів – 25 Гц.  
кількість імпульсів – 100.

Для реєстрування спектрів застосовували фотопластину РФ-3. В аналогічний спосіб було визначено межі виявлення ряду хімічних елементів у деяких технологічних сплавах (табл. 16.3).

**Табл. 16.3.** Межі виявлення елементів в алюмінієвих сплавах і конструкційних сталях методом лазерного спектрального мікроаналізу

№ п/п	Сплав, номер його еталона	Аналізований елемент	Довжина хвилі аналітичної хвилі, нм	Межа виявлення
1	Al-Mn OT4-0-OT-4-1	Марганець	257,6	0,02
2	Al-Mn 611-614	Марганець	294,9	0,07
3	Al-Si-Zr 81-35	Алюміній	309,2	0,06
		Кремній	288,1	0,01
		Залізо	259,9	0,02
		Цирконій	339,1	0,03
4	Конструкційна сталь 281-284	Кремній	251,6	0,07
		Хром	302,1	0,05
		Нікель	305,0	0,1
		Молібден	317,0	0,008
		Ванадій	311,0	0,016
5	Алюмінієвий сплав Al-Si-Ti EN-698 69-73	Кремній	251,6	0,07
		Алюміній	308,2	0,01
		Титан	307,3	0,03
6	Алюмінієвий сплав Al-Si-Ni 192-194	Марганець	257,6	0,007
		Кремній	251,6	0,05
		Нікель	352,4	0,02
7	Вуглецева сталь У17-У21	Марганець	257,6	0,001
		Кремній	288,1	0,01
		Хром	304,0	0,02
		Нікель	305,0	0,17
8	Алюмінієвий сплав Al-Si-Ti-Ni	Кремній	288,1	0,035
		Залізо	259,9	0,02
		Марганець	260,6	0,01
		Титан	308,8	0,06
		Нікель	305,0	0,017

Як зазначалося вище, шляхом розфокусування лазерного променя можна збільшити діаметр зони аналізу (факела) та підвищити інтенсивність аналітичних ліній за рахунок рекомбінаційних процесів, які відбуваються у лазерній плазмі. В табл. 16.4 подано значення інтенсивностей аналітичних ліній Na і K залежно від жорсткості фокусування. Можна помітити, що в

деяких випадках за допомогою простих способів можна значно (на  $1 \div 2$  порядки) знизити межу виявлення. З використанням кварцової кювети, яка дозволяє підтримувати в зоні аналізу тиск  $200 \div 500$  Па, можна отримати ще нижчі зони виявлення (на  $2 \div 3$  порядки), тобто вийти на рівень напівпровідникової чистоти. Таким чином, метод LIBS має високу чутливість не тільки на поверхні взірців, але і в їх об'ємі.

**Табл. 16.4.** Вплив положення фокуса об'єктива лазера відносно поверхні взірця на інтенсивність спектральних ліній лужних металів Na (330,29 нм) і K (407,72 нм) у спектрах лазерної плазми. (Діаметр фокальної плями 50 мкм)

№ п/п	Положення фокуса	Почорніння і різниця почорнінь					
		Na	тло	Na - тло	K	тло	K - тло
1	На поверхні взірця (структури)	1,68	1,56	0,12	1,90	1,72	0,18
2	Нижче поверхні на 1,25 мм.	2,40	0,99	1,41	2,00	0,94	1,06

### 16.5. Стандартні взірці та вибір аналітичних пар ліній

Однією з основних складових успішного кількісного аналізу є наявність відповідних еталонних взірців. Ретельний вибір стандартних (каліброваних, еталонних) взірців та аналітичних пар ліній дозволяє досягти заданої межі виявлення, відтворюваності та точності методу лазерного мікроаналізу. Вимоги зниження межі виявлення та підвищення точності зазвичай суперечать одне одному. На практиці певного компромісу можна досягнути тільки після детального розгляду конкретних умов поставленого завдання. Задовільна відтворюваність величин  $\Delta \lg(I)$  є необхідною, але недостатньою умовою отримання точних значень концентрації елемента, тоді як реальна умова точності полягає в максимальній ідентичності фізичних і хімічних властивостей невідомої проби та стандартного взірця.

Ця умова незмінно повинна виконуватись у випадку використання електророзрядних способів збудження плазми. У разі лазерного збудження проби та проведення аналізу за спектрами власного випромінювання плазми такі суворі обмеження вже не є необхідними. Для лазерного емісійного спектрального аналізу можна застосувати стандартні взірці, які мають основу або матрицю, відмінну від досліджуваного взірця. Тут необхідна тільки наявність не менше двох однакових елементів в еталонах (стандартних взірцях) та в аналізованому взірці. Крім того, руйнування взірця під дією лазерного випромінювання і надходження речовини в плазму повинні бути приблизно однаковими як для еталонів, так і досліджуваних взірців. Зазвичай для лазерного спектрального аналізу металів, сплавів і напівпровідників використовують стандартні взірці, які виготовляють для стандартних спектрографів з електророзрядним способом збудження плазми. При цьому слід врахувати, що в таких еталонах, достатньо однорідних для електророзрядних джерел світла, може виявитись неоднорідність у випадку локального

лазерного випромінювання. Тому необхідно аналізувати еталон у декількох різних точках поверхні або під час реєстрування спектрів переміщувати його.

Однією з головних вимог, яким повинна відповідати аналітична пара ліній, є відсутність накладення ліній інших елементів. Наявність або відсутність таких впливів залежить від різниці між довжинами хвиль двох вибраних ліній, півширини цих ліній та роздільної здатності використовуваного диспергуючого приладу. З одного боку, імовірність накладення зростає для елементів, що мають високу щільність спектральних ліній, наприклад для молібдену чи титану. З іншого боку, для елементів з багатим спектром легше підібрати аналітичну пару ліній, що задовольняє необхідні вимоги. Наявність чи відсутність накладення на практиці найпростіше виявити за допомогою реєстрування окремо спектрів чистих елементів, а потім їхніх сплавів. Додатковим способом вибору пари ліній є відповідні таблиці. Крім того, інтенсивності таких ліній повинні бути однакового порядку величини або відрізнятися в межах діапазону чутливості ПЗЗ (нормального почорніння фотопластинки).

Зазвичай не виникає труднощів щодо вибору ліній основи, вільних від перешкоджаючих впливів, оскільки концентрація елемента основи здебільшого настільки висока, що зі значної кількості ліній завжди можна вибрати необхідну. Однак трапляються випадки, особливо при аналізі слідів елементів з простими спектрами, коли для вибору є незначна кількість ліній. Тоді на допомогу приходять висока роздільна здатність сучасних дифракційних спектрографів, які практично завжди дозволяють вибрати аналітичні пари ліній без жодних впливів (накладень).

Для вибору ліній досліджуваного елемента велике значення має діапазон зміни його концентрації. Зазвичай вибирають такі лінії, коефіцієнт чутливості яких відповідає діапазону можливих змін концентрацій. Так, якщо для аналізу слідів елементів необхідно використовувати найбільш чутливі лінії (найслабші та резонансні), то у випадку високих концентрацій слід вибрати менш інтенсивні лінії. Найбільш інтенсивні лінії завжди менш чутливі до змін концентрації, що зумовлено їхнім самопоглинанням і флуктуаціями коефіцієнта самопоглинання. При цьому також зменшується відтворюваність аналітичних результатів. У діапазоні високих концентрацій слід вибрати такі лінії, щоб їхні інтенсивності для мінімального і максимального значень концентрації легко вимірювались. Якщо в діапазоні можливих змін концентрації неможливо задовольнити такі вимоги з використанням однієї лінії, то цей діапазон концентрацій необхідно розділити на два чи більше піддіапазонів і відповідно вибрати декілька ліній або використати під час реєстрування (фотографування) спектрів ступеневі послаблювачі (нейтральні світлофільтри). Використання таких світлофільтрів дозволяє розширити інтервал інтенсивностей, що вимірюються за однією лінією.

Слід також враховувати, що на інтенсивність аналітичних пар ліній можуть впливати умови випромінювання, коефіцієнт пропускання оптичного обладнання та умови вимірювання інтенсивності. В усіх цих трьох випадках найбільш сприятливими умовами є такі, за яких відносна інтенсивність



аналітичної пари ліній не залежить від можливих флуктуацій експериментальних умов. Вплив флуктуацій умов збудження на співвідношення інтенсивностей ліній шуканого елемента та основи можна зменшити вибором пари ліній, які належать одному фізичному (атомному) стану і мають достатньо близькі значення енергії збудження.

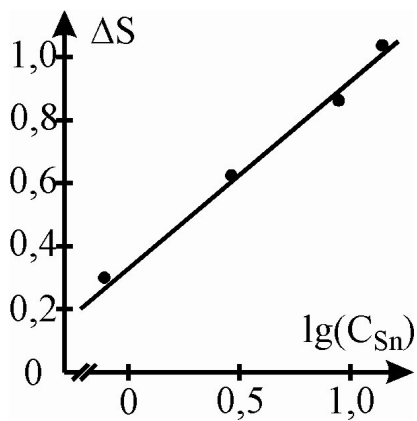
Для лазерної плазми однією з ліній аналітичної пари може бути лінія одноразово іонізованого атома, а другою – лінія нейтрального атома. Специфіка збудження елементів у лазерній плазмі така, що інтенсивність ліній одноразово іонізованих атомів з низькими потенціалами збудження може бути вищою, ніж інтенсивність атомних ліній. У разі електрично-розрядних джерел відношення інтенсивностей цих же ліній може бути зворотним. Тут слід зауважити, що для лазерної плазми спектральні лінії одноразово заряджених іонів з низькими потенціалами іонізації є достатньо чутливими до зміни концентрації. Тому в аналітичній парі може бути разом атомна та іонна лінія, однак за умови приблизно рівних їхніх потенціалів збудження. Приблизна рівність енергій збуджених ліній в аналітичній парі призводить практично до однакових змін інтенсивностей цих ліній, незалежно від умов їхнього збудження в різних зонах лазерного факела.

#### **16.6. Еталони для кількісного аналізу тонкоплівкових елементів структур ВІС**

Під час пошукових робіт з вибору еталонів для лазерного спектрального аналізу тонкоплівкових елементів структур ВІС було досліджено ряд взірців і апробовано різні методи аналізу з метою внесення їх в тестовий контроль.

Враховуючи те, що іонне розпилення дозволяє уникнути вибіркості нанесення матеріалу мішені на Si- чи GaAs-підкладку, а лазерне збудження плазми проби практично унеможливило вибіркості потрапляння матеріалу взірця в плазму, то еталонами для тонкоплівкових елементів (об'єктів) були вибрані монолітні взірці, матеріал яких уже використовувався в мішенях лазерного мікроаналізу. Так, наприклад, на оптичному (К-8) або кварцовому склі різних сортів була напилена плівка, що містила індій (основа) з домішкою олова або танталу.

Як уже зазначалось (п. 16.2), розфокусування лазерного променя підвищує інтенсивність випромінювання плазми і сприяє деякому зменшенню руйнування самої підкладки. Тому для аналізу плівок тут було вибрано саме такий режим жорсткості лазерного випромінювання. Умови ураження плівки імпульсом лазера були підібрані таким чином, щоб уникнути пошкодження самої підкладки (Si, GaAs чи скла). Кожний імпульс лазера вражав нове місце взірця, а для повного реєстрування спектра набирали до 50 імпульсів. За такою ж методикою були отримані емісійні спектри еталонів, які являли собою сплав індію з оловом, та побудовано калібрувальний графік. За допомогою цього графіку (рис. 16.7) було визначено вміст Sn у плівці товщиною 0,5 мкм та встановлено, що він відповідає початковому вмісту олова в мішені (4,5÷5,0%). Крім того, якісний аналіз спектрів показав, що в плівках, окрім основних елементів (In, Sn), також присутні домішки W, Mg та Ga.



**Рис. 16.7.** Калібрувальний графік для визначення вмісту олова в тонких плівках  $\text{In}_x\text{Sn}_y\text{O}_2$  методом LIBS. Аналітична пара ліній Sn I (317,5 нм) та In I (318,7 нм)

Додатковий контроль складу плівок здійснювався хімічними методами та спектроскопією індуктивно зв'язаної плазми за допомогою устаткування "Плазма-100". Визначені значення вмісту олова в межах експериментальних похибок досить добре збігаються з результатами, отриманими методом LIBS.

В розглянутому прикладі плівки були нанесені на оптичне скло К-8 – оптично прозорий матеріал. Тому було досить легко підібрати режим ураження плівки, за якого підкладка не руйнується імпульсним лазерним променем. У випадку дослідження взірців трикомпонентної плівки (Ta-Mo-Si), яку напильовали на матову підкладку з сапфіру  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , підібрати відповідний режим роботи лазера було дещо важче. В спектрах такої плівки, яку часто використовують для формування тонко-

плівкових резисторів з низьким температурним коефіцієнтом опору, завжди були присутні лінії матеріалу підкладки (алюмінію), які однак не перешкоджали визначенню вмісту основних компонентів плівки (Ta, Mo та Si). Більше того, за зміною інтенсивності ліній алюмінію можна було додатково контролювати зміну товщини плівки.

Проблема полягала в тому, що, незважаючи на відсутність будь-яких інших спостережуваних домішок, у вибраній ділянці спектра з усіх інтенсивних і часто використовуваних для аналізу ліній алюмінію, вільних від накладення, залишилась тільки одна: Al I (294,409 нм). На інші лінії алюмінію накладались лінії молібдену: Al I (309,271) – Mo I (309,270); Al I (308,216) – Mo I (308,222); Al I (396,153) – Mo II (396,152). Тому було вибрано такі аналітичні лінії танталу, молібдену та кремнію: Ta I (339,9); Ta I (331,12); Ta II (343,09); Mo II (343,54); Mo II (329,23); Mo II (290,32); Mo II (289,45); Mo II (266,06); Mo II (329,3); Si I (330,55); Si I (288,16); Si I (251,61).

**Табл. 16.5.** Склад плівкових взірців Ta-Mo-Si (у відносних одиницях), визначений методами хімічного аналізу. Додатково подано перерахунок концентрацій Si і Ta у відносні вагові відсотки до Mo

Номер взірця	Кремній, Si ( $\times 10^{-4}$ )	Молібден, Mo ( $\times 10^{-4}$ )	Тантал, Ta ( $\times 10^{-4}$ )	$C_{\text{Si}}/C_{\text{Mo}}$	$C_{\text{Ta}}/C_{\text{Mo}}$
6	1,6	2,6	2,0	0,62	0,77
14	1,5	4,8	0,2	0,31	0,042
15	0,7	1,7	0,75	0,41	0,44
16	1,8	3,5	1,0	0,51	0,29

З метою вивчення можливості використання таких трикомпонентних плівок як еталонів, були виготовлені взірці зі змінною концентрацією Ta, Mo, Si (табл. 16.5), хімічний склад яких контролювали та уточнювали методами хімічного аналізу. Емісійні спектри взірців реєстрували методом LIBS з використанням високочутливої плівки РФ-3. Для отримання кожного спектру набирали серію з 50-и імпульсів, при цьому кожний імпульс уражував нове місце взірця.

Після фотометрування було побудовано калібрувальні графіки залежності різниці інтенсивностей (почорнінь)  $\Delta S = S_i - S_j$  від логарифму відношення концентрацій двох елементів  $\lg(C_i/C_j)$ , де і-тим та j-тим елементами може бути Ta, Mo чи Si, які входять до складу плівки. Оскільки концентрації всіх трьох компонентів плівки взаємно незалежні (табл. 16.5), то неможливо однозначно вибрати будь-який з них за основу. Достовірно можна стверджувати тільки те, що  $C_{Ta} + C_{Mo} + C_{Si} = 100\%$ . Для прикладу на рис. 16.8 подано калібрувальні графіки, де j-елементом вибрано Mo. Якщо вибрати таким елементом Ta чи Si, калібрувальні графіки матимуть подібний вигляд. Таким чином, для контролю складу тонкоплівкових елементів методом LIBS як еталони можна використовувати плівки з відомим хімічним складом, виготовлені та перевірені описаним способом.

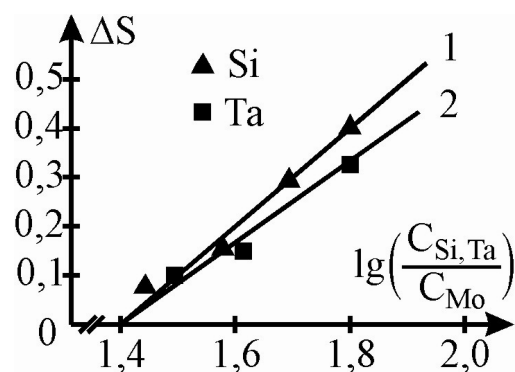
Враховуючи те, що інтенсивність спектрів (спектральних ліній) пропорційна кількості лазерних імпульсів, а також те, що лазерний промінь належить до високостабільних джерел збудження спектрів, було запропоновано метод кількісного аналізу з використанням таких еталонів. Очевидно, що у випадку одиноких лазерних імпульсів інтенсивності спектральних ліній реєстрованих від взірця  $(I_x)_i$  та еталона  $(I_e)_i$  будуть пропорційні концентраціям аналізованого елемента у взірці  $C_x$  та еталоні  $C_e$  відповідно, тобто можна записати таку рівність:

$$C_x = C_e \cdot \frac{(I_x)_i}{(I_e)_i}. \quad (16.2)$$

Якщо позначити кількість імпульсів лазерної атомізації взірця (x) та еталону (e) відповідно як  $n_x$  та  $n_e$ , то сумарні інтенсивності спектральних ліній  $I_x$  та  $I_e$  становитимуть:

$$I_x = \sum_{i=1}^{n_x} (I_x)_i \approx n_x \cdot (I_x)_i, \quad I_e = \sum_{i=1}^{n_e} (I_e)_i \approx n_e \cdot (I_e)_i. \quad (16.3)$$

Визначивши звідси  $(I_x)_i$  та  $(I_e)_i$  і підставивши їх в (16.2), отримуємо:



**Рис. 16.8.** Калібрувальні графіки для визначення вмісту компонентів плівки Ta-Mo-Si методом LIBS. Аналітичні лінії: Si I (288,16); Ta II (343,09); Mo II (334,48 нм)

$$C_x = C_e \cdot \frac{n_e}{n_x} \cdot \frac{I_x}{I_e}. \quad (16.4)$$

Таким чином, аналіз зводиться до вибору співвідношення між кількостями  $n_x$  та  $n_e$ , необхідного для виконання умови:

$$I_x = I_e \Rightarrow \sum_{i=1}^{n_x} (I_x)_i = \sum_{i=1}^{n_e} (I_e)_i. \quad (16.5)$$

Точність визначення концентрації  $C_x$  за формулою (16.4) фактично залежить від точності дотримання співвідношення (16.5), яке в свою чергу залежить від різниці одиничних аналітичних сигналів взірця та еталону:  $\Delta I = (I_x)_i - (I_e)_i$ , а також кількостей імпульсів  $n_x$  і  $n_e$ . Можна показати, що величина  $I_x - I_e$  становить:

$$|I_x - I_e| = \left| \sum_{i=1}^{n_x} (I_x)_i - \sum_{i=1}^{n_e} (I_e)_i \right| = \left| \frac{2 \cdot \Delta I}{n_x + n_e} \right|. \quad (16.6)$$

Високої точності визначення  $C_x$  можна досягнути тоді, коли  $\Delta I \rightarrow 0$  або  $(n_x + n_e) \rightarrow \infty$ . Іншими словами, точність визначення компонентів можна задавати кількістю актів лазерної атомізації  $(n_x + n_e)$ , відповідно до умов поставленого завдання.

З метою перевірки описаного методу проведення кількісного аналізу було вибрано ряд взірців трикомпонентної тонкоплівкової структури Та-Мо-Si, серед яких взірець №6 (див. табл. 16.5) використовувався як еталонний, а інші взірці (№14, 15 та 16) підлягали дослідженню, тобто концентрації елементів у них слід було визначити. Для реєстрування (фотографування) спектра еталонного взірця № 6 набирали по 20, 40 та 80 лазерних імпульсів, тоді як для досліджуваних взірців кількість імпульсів лазера була однаковою (40). За результатами фотометрування вибраних ліній було побудовано відповідні калібрувальні графіки в координатах  $(S : n)$ , де  $S$  – інтенсивність (почорніння) лінії,  $n$  – кількість лазерних імпульсів. Далі за цими графіками відповідно до виміряного  $S_x$  досліджуваного взірця визначалось значення  $n_e$  та обчислювалась концентрація  $C_x$ . Результати аналізу та початкові дані концентрацій подано в табл. 16.6.

**Табл. 16.6.** Концентрації Мо і Si (у відносних одиницях), отримані методом одного еталону зі змінною кількістю лазерних імпульсів

Номер взірця	Молибден, Мо ( $\times 10^{-4}$ )		Кремній, Si ( $\times 10^{-4}$ )	
	Початкові дані	Отримані результати	Початкові дані	Отримані результати
6	2,6	-	1,6	-
14	4,8	4,6	1,5	1,6
15	1,7	1,8	0,7	0,8
16	3,5	3,2	1,8	1,9

З табл. 16.6 видно, що в межах помилки результати аналізу досить добре збігаються з початковими даними. Концентрація танталу, як і раніше, визначалась за сумою концентрацій молібдену та кремнію.

Під час такого аналізу необхідно ретельно вимірювати товщину плівки. Більше того, слід враховувати поправку на різницю товщин еталонного та досліджуваного взірців шляхом визначення різниці інтенсивностей (почорнінь) спектральної лінії підкладки еталона і досліджуваного взірця для однієї і тієї ж кількості лазерних імпульсів.

Отже, можна констатувати, що за допомогою обмеженого числа еталонів або стандартних взірців (достатньо одного) можна досить якісно виконати лазерний спектральний аналіз у широкому інтервалі концентрацій з високою точністю, яка визначається кількістю імпульсів лазерної атомізації.

Таким чином, застосування прямого лазерного емісійного спектрального аналізу (LIBS) для локального контролю атомарного складу матеріалу структур ВІС є перспективним напрямом в аналітичній практиці тестового контролю електрофізичного діагностування. На відміну від мікроаналізаторів з системою електророзрядного дозбудження, наприклад LMA-10, системи LIBS на основі імпульсних лазерів дозволяють отримувати вільну від зайвих домішок (корозії чи електроміграції) плазму зі стабільнішими аналітичними характеристиками. Завдяки використанню рекомбінаційного випромінювання лазерної плазми можна понизити межі виявлення багатьох хімічних елементів до рівня  $10^{-4} \div 10^{-5} \%$ , що відповідає абсолютній межі виявлення  $10^{-12} \div 10^{-13}$  г. Використання персонального комп'ютера та сучасних методів реєстрування спектрів дозволяє зменшити час аналізу фактично до однієї хвилини. Висока локальність як за площею, так і за глибиною дозволяє звести до мінімуму (до  $10^{-8}$  г) кількість випаровуваної речовини (матеріалу), завдяки чому метод LIBS є потужним сучасним тестовим електрофізичним методом діагностування субмікронних структур ВІС.

## ПІСЛЯМОВА

Розглянуті в монографії методи електрофізичного діагностування (МЕФД) матеріалів і структур ВІС/НВІС дають можливість у повній мірі реалізувати детальне дослідження та контроль їхніх властивостей і параметрів, без чого неможливе підвищення якості й надійності комплектуючих виробів електронної техніки (ВЕТ) та сучасних радіоелектронних пристроїв. Потреба в таких методах свого часу була зумовлена доволі низькою якістю та надійністю дискретних ВЕТ, що з переходом до інтегральних схем стало причиною надзвичайно низького рівня виходу придатних структур і високого рівня відмов. Завданням МЕФД було вивчення причин появи та пошук способів запобігання чи усунення захованих дефектів на кшталт дефектів структури, адгезії, мікрозварних з'єднань, зарядового стану на межі розділу, корозійних руйнувань, термостабільності тощо, які впливають на якість і надійність ВЕТ. Однак, незважаючи на ефективність МЕФД у вирішенні зазначених завдань, їхня складність, висока вартість та переважно руйнівний характер зумовлюють пошук і розроблення нових, комп'ютеризованих методів виявлення захованих дефектів ВІС/НВІС.

У зв'язку з цим отримали потужний розвиток методи контролю і прогнозування надійності за інформативними параметрами, які базуються на стохастичному, кореляційному зв'язку між надійністю та сукупністю значень інформативних параметрів ВІС/НВІС. Здебільшого ці методи контролю є доволі складні та неможливі без детального аналізу видів і фізичних причин механізмів відмов. Однак тільки такий підхід у поєднанні з можливостями сучасних обчислювальних засобів дозволяє прогнозувати надійність ВЕТ (ВІС/НВІС). Необхідну для контролю інформацію можна отримати за допомогою прискорених випробувань самих ВЕТ або електрофізичного діагностування їхніх тестових структур.

Тому на теперішній час надзвичайно актуальним є подальший розвиток методів діагностування стану ВЕТ за нестандартними електрофізичними параметрами (МДНЕФП). За допомогою цих методів виявляють структурні недосконалості матеріалів і внутрішні дефекти ВІС/НВІС, які суттєвим чином впливають на їхню надійність. Це дозволяє використовувати МДНЕФП та відповідні апаратні засоби для аналізу відмов структур, операційного технологічного контролю та прогнозування надійності ще на ранніх стадіях формування структур.

Для практичного використання МДНЕФП необхідно визначити аналітичний вираз, який описуватиме кореляційні зв'язки між станом фізичної системи ВІС/НВІС та визначеними параметрами або ознаками виявлених ефектів розсіювання енергії, флуктуації чи нелінійності. Фактично потрібно отримати теоретичне співвідношення на кшталт дефект-ознака, властивість-параметр, чинник-характеристика, щоби з їхньою допомогою оцінювати (діагностувати) фізичний стан структур ВІС на всіх етапах технологічного формування.

У цій монографії МДНЕФП частково описані тільки в розділі 11. Однак теоретичні та практичні особливості зазначених методів являють собою

настільки широке коло питань, що доцільно було би присвятити їм окрему книгу. Так, наприклад, надзвичайно важливим питанням є програмно-математичне забезпечення автоматизованої підсистеми статистичного аналізу системи САПР, яка фактично стає центральним елементом системи забезпечення технологічних розроблень.

До складу такого математичного забезпечення входить програмна система підтримування та ведення бази даних щодо технологій формування компонентів ВІС, підсистема опрацювання даних, пакет програмних модулів для вирішення завдань системи забезпечення технологічних розроблень і оптимізації технології на основі аналізу результатів тестового контролю.

Зазвичай такі програмні модулі цільового характеру являють собою логічно незалежні програмні системи. Серед основних з них можна виділити модулі, призначені для проведення досліджень та оптимізації розроблень, атестації технологічних процесів формування структур ВІС за критерієм оцінювання "придатної площі" пластини, контролю та аналізу причин дефектності за тестовими структурами, оптимізації самої системи операційного контролю.

Наприклад, підсистема дослідження та оптимізації розроблень ефективно функціонує на етапі науково-дослідних і дослідно-конструкторських робіт (НДКР) і призначена для проведення досліджень та оптимізації конструкторсько-технологічних рішень структур ВІС. Вона забезпечує вирішення таких завдань:

- оптимізацію технологічних процесів за виходом придатних структур і розрахунок оптимальних допусків конструкторсько-технологічних обмежень;
- розроблення оптимальних норм щодо топологічного проектування, а саме проектних норм конструкторсько-технологічних обмежень;
- порівняльний аналіз різноманітних конструкторсько-технологічних рішень за критеріями точності, стабільності, виходу придатних структур, надійності;
- прогнозування та дослідження виходу придатних структур залежно від параметрів фізичної структури і характеру технології, ступеня інтеграції показників точності та стабільності;
- визначення оптимальних вимог щодо налаштування технологічного обладнання та процесів;
- дослідження характеристик надійності та ступеня впливу на них різноманітних технологічних чинників.

Побудова підсистеми дослідження та оптимізації розроблень дозволяє вже на етапі НДКР добитися зниження матеріальних затрат, скоротити терміни розроблення до 3 ÷ 4 місяців і забезпечити рентабельний вихід придатних структур ВІС, що перевищує 25%.

Таким чином, вже тепер можна визначити основні напрями розвитку методів діагностування структур ВІС/НВІС, які полягають у широкому застосуванні тестових методик досліджень, стохастичних (кореляційних) методик опрацювання результатів вимірювань і повної комп'ютеризації всіх етапів отримання та опрацювання інформації.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ТА РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

### Загальна

1. Гоулдстейн Дж. Растровая микроскопия и рентгеновский микроанализ. Т.2 / [Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин и др.]. – М. : Мир, 1984. – 348 с.
2. Шелпакова И. Р. Послойный анализ материалов электронной техники // [И. Р. Шелпакова, И. Г. Юделевич, Б. М. Аюпов] ; отв. ред Ю. А. Карпов. – Новосибирск : Наука, 1984. – 182 с.
3. Физические основы полупроводниковой электроники / под ред О. В. Снитко. – К. : Наукова думка, 1985. – 302 с.
4. Избранные методы исследования в металловедении / [П. Койфлер, Г. -Й. Хунгер, Г. Вульф и др.] ; под ред. Г. -Й. Хунгера. – М.: Металлургия, 1985. – 416 с.
5. Анализ поверхности методами Оже и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М. П. Сиха. – М. : Мир, 1987. – 600 с.
6. Бурак Я. И. Физико-механические поля в полупроводниках. Математические основы теории / Я. И. Бурак, В. Ф. Чекуркин. – К. : Наукова думка, 1987. – 264 с.
7. Фелдман Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок / Л. Фелдман, Д. Майер. – М. : Мир, 1989. – 344 с.
8. Зенгуил Э. Физика поверхности / Э. Зенгуил. – М. : Мир, 1990. – 536 с.
9. Бабич В. М. Кисень в монокристаллах кремнію / В. М. Бабич, М. І. Блецкан, Є. Ф. Венгер. – К. : Інтерпрес ЛТД, 1997. – 240 с.
10. Новосядлий С. П. Фізико-технологічні основи субмікронної технології великих інтегральних схем / С. П. Новосядлий. – Івано-Франківськ : Сімик, 2003. – 370 с.
11. Готра З. Ю. Фізичні основи електронної техніки / З. Ю. Готра, І. Є. Лопатинський, Б. А. Лукіянець, З. М. Микитюк, І. В. Петрович. – Львів : Бескид Біт, 2004. – 800 с.
12. Асеев А. Г. Наноматериалы и нанотехнологии для современной полупроводниковой электроники / А. Г. Асеев // Рос. нанотехнологии. – 2006. – Т. 1, № 1-2. – с. 97-107.
13. Буджак Я. С. Лабораторно-розрахунковий практикум з фізики напівпровідників та теорії твердого тіла / Я. С. Буджак, П. І. Мельник, С. П. Новосядлий. – Івано-Франківськ : Альт, 2008. – 240 с.
14. Бёккер Ю. Спектроскопия / Ю. Бёккер. – М. : Техносфера, 2009. – 528 с.
15. Новосядлий С. П. Суб- і наномікронна технологія структур ВІС / С. П. Новосядлий. – Івано-Франківськ : Місто НВ, 2010. – 456 с.
16. Физические методы диагностики в микро- и нанoeлектронике / [Е. А. Беляев, Н. С. Болтовец, Е. Ф. Венгер и др.] ; под ред. Е. А. Беляева и Р. В. Конаковой. – Харьков : ИСМА, 2011. – 284 с.
17. Новосядлий С. П. Фізико-технологічні аспекти формування низько-температурних плівок функціональних шарів. / С. П. Новосядлий // Вісник



Львівського державного університету. Серія фізична. – 1997. – №29. – с. 95-105.

18. Новосядлий С. П. Технология формирования высококачественных кремниевых эпитаксиальных структур / С. П. Новосядлий // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 1998. – № 3-4. – с. 11-14.

19. Буджак Я. С. Термодинамічні потенціали та кінетичні властивості актуальних кристалів твердотільної електроніки / Я. С. Буджак, С. П. Новосядлий, О. В. Стахів // Вісник ДУ "Львівська політехніка". Елементи теорії та прилади твердотільної електроніки. – 1998. – № 325. – с. 28-37.

20. Новосядлий С. П. Аналітичні фізико-хімічні методи аналізу і контролю в системній технології ВІС / С. П. Новосядлий // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. – 1999. – № 3. – с. 30-38.

21. Новосядлий С. П. Радіаційна технологія при формуванні структур ВІС / С. П. Новосядлий // Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика і електроніка. – 1999. – № 63. – с. 8-23.

22. Новосядлий С. П. Фізико-технологічні особливості формування локальної ізоляції активних областей ВІС канавками / С. П. Новосядлий // Оптоелектроніка і напівпровідникова техніка. – 2000. – № 35. – с. 122-127.

23. Новосядлий С. П. Розроблення нових матеріалів і методів формування бездефектної корозійностійкої металізації / С. П. Новосядлий // Металофізика і новітні технології. – 2000. – Т. 22, № 1. – с. 51-59.

24. Іванців Н. І. Конструкторсько-технологічні особливості формування схем пам'яті з ультрафіолетовим і електричним стиранням на Flash і Flotox комірках / Н. І. Іванців, П. І. Мельник, С. П. Новосядлий // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, № 2. – с. 299-302.

25. Мельник П. І. Вуглець в кристалічній ґратці монокремнію / П. І. Мельник, С. П. Новосядлий // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 2. – с. 348-350.

26. Новосядлий С. П. Конструкторсько-технологічні особливості формування субмікронних структур адресних схем пам'яті / С. П. Новосядлий, Р. І. Запихляк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 4. – с. 568-582.

27. Новосядлий С. П. Технологічна САПР на основі тестових структур / С. П. Новосядлий // Фізика і хімія твердого тіла. – 2002. – Т. 3, № 1. – с. 179-189.

28. Мельник П. І. Фізико-технологічні особливості формування структур кремнієвих сонячних елементів на основі р-п-переходів / П. І. Мельник, Р. І. Запихляк, С. П. Новосядлий // Металофізика і новітні технології. – 2003. – Т. 25, № 3. – с. 333-352.

29. Новосядлий С. П. Схемотехнічні, структурні та технологічні особливості формування субмікронних структур однокристальних мікроконтролерів із полікремнієвим затвором / С. П. Новосядлий, Р. І. Запихляк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т. 7, № 2. – с. 153-160.

30. Новосядлий С. П. Межаепіпланарна технологія – як основа в реалізації субмікронних суміщених ВІ-К-Д-МОН структур ВІС / С. П. Новосядлий, В. М. Бережанський // Східно-Європейський журнал

передових технологій. – 2007. – Т. 25, № 1(1). – с. 40-45.

31. Мельник П. І. Спектрометрія в субмікронній технології ВІС / П. І. Мельник, С. П. Новосядлий, В. М. Бережанський, В. М. Вівчарук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т. 8, № 4. – с. 791-801.

32. Новосядлий С. П. Підвищення теплостійкості і багатошарової металізації субмікронних структур ВІС / С. П. Новосядлий, Р. М. Іванюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. Т. 8, № 4. – с. 850-856.

33. Новосядлий С. П. Багатозарядна іонно-імплантаційна обробка при формуванні кишень і металізації субмікронних структур ВІС / С. П. Новосядлий, В. М. Бережанський // Металофізика і новітні технології. – 2007. – Т. 29, № 4. – с. 850-856.

34. Новосядлий С. П. Технологічні особливості епітаксійного формування шаруватих наноструктур / С. П. Новосядлий, В. М. Вівчарук // Східно-європейський журнал новітніх технологій. – 2008. – № 4(4). – с. 32-36.

35. Новосядлий С. П. Вимірювання зарядового стану на межі Si-SiO<sub>2</sub> за допомогою імпедансної CV-характеристики / С. П. Новосядлий, В. М. Бережанський // Метрологія та вимірювальна техніка. – 2008. – вип. 68. – с. 46-54.

36. Новосядлий С. П. Формування МОН-транзисторів з ізоляцією активних елементів окисленням пористим кремнієм / С. П. Новосядлий, В. М. Вівчарук // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2009. – № 3(81). – с. 35-39.

37. Новосядлий С. П. Сигнальні графи як інструмент комп'ютерного моделювання термостабільності інтегральних гіраторів та проходження електромагнітного поля через межу середовищ / С. П. Новосядлий, С. М. Вертепний, В. П. Перегінський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 3. – с. 750-761.

38. Новосядлий С. П. Технологічні особливості осадження полікремнію, як основи сонячного і електронного монокремнію / С. П. Новосядлий, В. В. Кропивич // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2010. – № 3/7 (45). – с. 451-454.

39. Новосядлий С. П. Температурна стабільність гіраторів на основі еквівалентів інтегральних транзисторних структур р-п-р-п-типу / С. П. Новосядлий, В. М. Вівчарук, Р. Б. Атаманюк, В. П. Перегінський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 2. – с. 506-509.

40. Новосядлий С. П. Сучасні твердофазні технологічні процеси в субмікронній технології ВІС / С. П. Новосядлий, А. І. Терлецький, О. Б. Фрик // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2010. – № 3/7 (45). – с. 52-60.

41. Новосядлий С. П. Шляхи підвищення електрофізичних параметрів підзатворного діелектрика в субмікронних структурах / С. П. Новосядлий, В. М. Бережанський, В. М. Вівчарук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 4. – с. 928-934.

42. Новосядлий С. П. Особливості формування SOI-структур для субмікронних ВІС з використанням багатозарядної іонної імплантації / С. П. Новосядлий, В. М. Вівчарук, Т. Р. Сорохтей // Східно-Європейський

журнал передових технологій. – 2011. – №3. – с. 30-43.

43. Новосядлий С. П. Технологічні особливості сухої вакуумної літографії для формування субмікронних структур ВІС / С. П. Новосядлий, Р. Б. Атаманюк, Т. Р. Сорохтей, Л. В. Мельник, Ю. В. Возняк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 1. – с. 273-278.

44. Новосядлий С. П. Порівняльний аналіз сучасних кремнієвої і арсенідгалієвої субмікронних технологій формування структур швидкісних цифрових ВІС / С. П. Новосядлий, Т. П. Кіндрат, Т. Р. Сорохтей, Ю. В. Возняк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 3. – с. 618-624.

45. Новосядлий С. П. Дослідження ефективності гетерних технологій в структурах GaAs / С. П. Новосядлий, С. М. Марчук, Т. Р. Сорохтей, Ю. В. Возняк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 2. – с. 416-428.

46. Новосядлий С. П. Прецизійні технології лазерної обробки топологічних елементів ІС / С. П. Новосядлий, А. І. Терлецький, О. Б. Фрик // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – №5/5 (59). – с. 35-45.

47. Новосядлий С. П. Фізико-технологічні особливості формування металізації субмікронних GaAs – структур іонним фрезеруванням / С. П. Новосядлий, Л. В. Мельник, Т. П. Кіндрат, В. М. Варварук // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013, – № 4/5 (64). – с. 1-6.

48. Новосядлий С. П. Фізико-технологічні аспекти багатозарядної імплантації арсенідгалію в структурах приладів і схем / С. П. Новосядлий, Л. В. Мельник, Т. П. Кіндрат // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – № 5/5 (65). – с. 29-36.

49. Новосядлий С. П. Конструкторсько-технологічні аспекти формування структур сонячних елементів (СЕ) на кремнієвих епітаксійних структурах (КЕС) / С. П. Новосядлий, С. М. Марчук, В. М. Варварук, Л. В. Мельник // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – Т. 15, № 1. – с. 202-205.

50. Новосядлий С. П. Фізико-топологічні аспекти моделювання арсенідгалієвого супер-бета транзистора на гетероструктурах для швидкодіючих ВІС комп'ютерних систем / С. П. Новосядлий, Л. В. Мельник // Вісник НУ "Львівська політехніка". Комп'ютерні системи та мережі. – 2014. – № 806. – с. 199-208.

51. Новосядлий С. П. Вплив арсенідгалієвої технології на формування структур інтегральних схем / Новосядлий С. П., Мельник Л. В. // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – Т. 69, № 3/5. – с. 25-32.

52. Новосядлий С. П. Особливості схемотехнічного та фізико-топологічного проектування аналогових інтегральних компараторів / С. П. Новосядлий // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – Т. 70, № 4/5. – с. 4-15.

53. Новосядлий С. П. Схемотехнічні, технологічні та фізико-топологічні методи підвищення швидкодії інтегральних компараторів / С. П. Новосядлий // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – Т. 70, № 5/5. – с. 25-33.

54. Новосядлий С. П. Особливості та методи удосконалення цифрових компараторів / С. П. Новосядлий // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – Т. 72, № 6/5. – с. 34-39.

55. Новосядлий С. П. Особливості технології кремній-та арсенід галію на ізоляторі / С. П. Новосядлий, Л. В. Мельник // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – Т. 72, № 6/9. – с. 26-31.

56. Новосядлий С. П. Моделі напівізолюючих шарів арсеніду галію при їх формуванні багатозарядною іонною імплантацією / С. П. Новосядлий, С. М. Марчук, В. М. Варварук, Л. В. Мельник // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – Т. 15, № 4. – с. 872-878.

### **До розділу 1.**

57. Вайнштейн Б. К. Современная кристаллография. Т. 2. Структура кристаллов / Б. К. Вайнштейн, В. М. Фридкин, В. Л. Инденбом. – М. : Наука, 1979. – 367 с.

58. Шаскольская М. П. Кристаллография: учеб. пособие / М. П. Шаскольская. – М. : Высшая школа, 1984. – 376 с.

59. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия / М. А. Ельяшевич. – М. : Эдиториал УРСС, 2001. – 896 с.

60. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / [Ч. Киттель] ; пер. с 4-го амер. изд. под ред. А. А. Гусева. – М. : Наука, 1978. – 792 с.

61. Лоренц Г. А. Лекции по термодинамике / [Г. А. Лоренц] ; пер. с англ. под ред. К. В. Астахова. – Ижевск. : НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2001. – 176 с.

### **До розділу 2.**

62. Берг Л.Г. Введение в термографию / Л. Г. Берг. – 2-е доп. изд. – М. : Наука, 1969. – 396 с.

63. Резницкий Л. А. Калориметрия твердого тела (структурные, магнитные, электронные превращения) / Л. А. Резницкий. – М. : Изд-во МГУ, 1981. – 184 с.

64. Хеммингер В. Калориметрия. Теория и практика: / В. Хеммингер, Г. Хене. – М. : Химия, 1990. – 176 с.

65. Журавлев Л.Г. Физические методы исследования металлов и сплавов / Л. Г. Журавлев, В. И. Филатов. – Челябинск : Изд-во ЮУрГУ, 2004. – 157 с.

66. Походун А. И. Экспериментальные методы исследований. Измерения теплофизических величин / А. И. Походун, А. В. Шарков. – СПб: СПб ГУ ИТМО, 2006. – 87 с.

67. Блохин А. В. Экспериментальные методы физической химии / А. В. Блохин – Минск: БГТУ, 2006. – 107 с.

68. Klančnik G. Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation / G. Klančnik, J. Medved, P. Mrvar // RMZ – Materials and Geoenvironment. – 2010. – Vol. 57, No. 1. – pp. 127-142.

### **До розділу 3.**

69. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография (Стереология металлических материалов) : учеб. пособие / С. А. Салтыков. – М. : Металлургия, 1976. – 270 с.

70. Богомолова Н. А. Практическая металлография: учебник для техн. училищ / Н. А. Богомолова. – М. : Высшая школа, 1982. – 272 с.

71. Гуляев А. П. Металловедение / А. П. Гуляев. – М. : Металлургия, 1986. – 272 с.

### **До розділу 4.**

72. Афанасьев А. М. Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев / А. М. Афанасьев, П. А. Александров, Р. М. Имамов. – М. : Наука, 1989. – 151 с.

73. Молодкин В. Б. Дифрактометрия наноразмерных дефектов и гетерослоев кристаллов / [В. Б. Молодкин, А. И. Низкова, А. В. Шпак та ін.]. – К. : Академперіодика, 2005. – 361 с.

74. Илюшин А. С. Введение в рентгеновскую дифракционную оптику сверхрешеток / А. С. Илюшин, П. Р. Прудников. – М. : МГУ, 2010. – 41 с.

75. Esaki L. Semiconductor superfine structures by computer-controlled molecular beam epitaxy / L. Esaki, L.L. Chang // Thin Solid Films. – 1976. – Vol. 36, No. 2. – pp. 285-298.

76. Андреев А. В. Рентгеновская оптика поверхности (Отражение и дифракция при скользких углах падения) / А. В. Андреев // Успехи физических наук. – 1985. – Т. 145, Вып. 1. – с. 113-136.

77. Афанасьев А. М. Однокристалльная реализация метода асимптотической брэгговской дифракции / А. М. Афанасьев, Р. М. Имамов, А. А. Ломов, Д. В. Новиков // ФТТ. – 1989. – Т. 31, № 11. – с. 176-181.

78. Егоров В. К. Рентгенофлуоресцентный анализ ультранизкого загрязнения в условиях полного отражения рентгеновского пучка, сформированного бесщелевым коллиматором / В. К. Егоров, А. П. Зуев, Е. В. Егоров // Заводская лаборатория. – 2001. – Т. 67, № 3. – с. 3-11.

79. Бушуев В. А. Зеркальное отражение рентгеновских лучей в условиях скользкой дифракции / В. А. Бушуев, А. П. Орешко // Вестник МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. – 2003. – N 5. – с. 40-43.

80. Кладько В. П. Рентгенооптичні ефекти в багатозарових періодичних квантових структурах / [В. П. Кладько, В. Ф. Мачулін, Д. О. Григор'єв, І. В. Прокопенко] ; за ред. В. П. Кладька. – К. : Наукова думка, 2006. – 287 с.

### **До розділу 5.**

81. Смирнова А. В. Электронная микроскопия в металловедении: справ. изд. / [А. В. Смирнова, Г. А. Кокорин, С. М. Полонская и др.]. – М. : Металлургия, 1985. – 192 с.

82. Фульц Б. Просвечивающая электронная микроскопия и дифрактометрия материалов / Б. Фульц, Дж. М. Хау. – М. : Техносфера, 2011. – 904 с.

83. Власов А. И. Электронная микроскопия: учеб. пособие /

А. И. Власов, К. А. Елсуков, И. А. Косолапов. – М. : Изд-во МГТУ, 2011. – 168 с.

### **До розділу 6.**

84. Практическая растровая электронная микроскопия / Под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица. – М. : Мир, 1978. – 656 с.

85. Боуэн Д. К. Высокора разрешающая рентгеновская дифрактометрия и топография / Д. К. Боуэн, Б. К. Таннер. – СПб. : Наука, 2002. – 274 с.

86. Чупрунов Е. В. Рентгеновские методы исследования твёрдых тел / Е. В. Чупрунов, М. А. Фаддеев, Е. В. Алексеев. – Н. Новгород : ННГУ, 2007, – 194 с.

87. Исаенкова М. Г. Рентгеновская дифрактометрия: учебн. пособие / [М. Г. Исаенкова, Ю. А. Перлович, В. И. Скрытный и др.]. – М. : МИФИ, 2007. – 60 с.

88. Дулов Е. Н. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ: учебн. пособие / Е. Н. Дулов, Н. Г. Ивойлов. – Казань : Изд-во КГУ, 2008. – 50 с.

89. Черноруков Н. Г. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа / Н. Г. Черноруков, О. В. Нипрук. – Н. Новгород : ННГУ, 2012. – 57 с.

90. Castaing R. Electron Probe Microanalysis / R. Castain // Adv. Electronics and Electron Physics. – 1960. – Vol. 13. – p. 317.

91. Волосянко В. Д. Пути повышения коррозионной устойчивости интегральных схем / В. Д. Волосянко // Электронная промышленность. – 1981. – №4(100). – с. 58-61.

92. Gardner D. S. Layered and homogeneous films of aluminum and aluminum/silicon with titanium and tungsten for multilevel interconnects / DS Gardner, TL Michalka, KC Sawswat et al. // IEEE J. Sol. St. Circuits. – 1985. – Vol. 20, No. 1. – p. 94-103.

93. Колешко В. М. Коррозия тонких пленок сплава алюминия в МОП ИС / В. М. Колешко, В. Ф. Белицкий, Л. Н. Сидорцов // Электронная техника. Сер. Управление качеством, стандартизация, метрология, испытания. – 1986. – № 2. – с. 25-29.

94. Колешко В. М. Влияние тонкопленочной металлизации алюминия и его сплавов на качество проволочного монтажа ИС / В. М. Колешко, В. Ф. Белицкий, Л. Н. Сидорцов // Электронная техника. Сер. Управление качеством, стандартизация, метрология, испытания. – 1987. – № 2. – с. 27-37.

95. Мельник П. І. Дослідження алюмінієвої металізації структур ВІС рентгеноелектронною спектроскопією / П. І. Мельник, С. П. Новосядлий, В. М. Бережанський, В. М. Вівчарук // Металлофізика і новіші технології. – 2007. – Т. 29, № 8. – с. 1012-1016.

### **До розділу 7.**

96. Альфорд. Т. Л. Фундаментальные основы анализа нанопленок / Т. Л. Альфорд, Л. К. Фелдман, Дж.В.Майер. – М. : Научный мир, 2012. – 392 с.

97. Коненков Н. В. Квадрупольный масс-спектрометр с высокими характеристиками / Н. В. Коненков, В. И. Кратенко, Г. И. Могильченко, С. Судаков // Письма в ЖТФ. – Т. 15, Вып. 15. – с. 23-27.

#### **До розділу 8.**

98. Займан Дж. Принципы теории твердого тела / Дж. Займан. – М. : Мир, 1974. – 472 с.

99. Ашкрофт Н. Физика твердого тела. Т. 1 / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М. : Мир, 1979. – 400 с.

100. Аззам Р. Эллисометрия и поляризационный свет / Р. Аззам, Н. Башара. – М. : Мир, 1981. – 583 с.

101. Мардежов А. С. Определение профиля комплексного показателя преломления в ионно-внедренных слоях из эллипсометрических измерений / А. С. Мардежов, В. Г. Серяпин, Р. И. Любинская и др. // ФТП. – 1979. – Т. 13, № 12. – с. 2347-2353.

102. Aspnes D. E. Spectroscopic analysis of the interface between Si and its thermally grown oxide / D. E. Aspnes, J. B. Theeten // J. Electrochem. Soc. – 1980. – Vol. 127, No. 6. – p. 1359-1361.

103. Motooka T. Damage profile determination of ion-implanted Si layers by ellipsometry / T. Motooka, K. Watanabe // J. Appl. Phys. – 1980. – Vol. 51, No. 8. – p. 4125-4129.

104. Aspnes D.E. Studies of surface, thin film and interface properties by automatic spectroscopic ellipsometry / D. E. Aspnes // J. Vac. Sci. and Technol. – 1981. – Vol. 18, No. 2. – p. 289-295.

105. Theeten J. B. Nondestructive analysis of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$  structures using spectroscopic ellipsometry / J. B. Theeten, D. E. Aspnes, F. Simondet, M. Erman, P. C. Mürau // J. Appl. Phys. – 1981. – Vol. 52. – p. 6788-6797.

106. Dinges H. W. An ellipsometric study  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  double layers on silicon produced by chemical vapour deposition / H. W. Dinges / Thin Solid Films. – 1981. – Vol. 78, No. 4. – p. L63-L66.

107. Лонский Э. С. Основное уравнение эллисометрии для тестовых дифракционных решеток, применяемых при контроле структур БИС / Э. С. Лонский // Микроэлектроника. – 1981. – Т. 10, № 6. – с. 537-542.

108. Adams J. R.  $\text{SiO}_2$  thicknesses determination by reflection ellipsometry: substrate effects / J. R. Adams, N. M. Bashara // Surf. Sci. – 1985. – Vol. 47, No. 2. – p. 655-660.

109. Новосядлий С.П. Висококонтрастний однокомпонентний фоторезист для субмікронної технології ВІС / С. П. Новосядлий // Фотоелектроніка. – 2000. – № 9. – с. 39-41.

#### **До розділу 9.**

110. Уэстон Дж. Техника сверхвысокого вакуума / Дж. Уэстон. – М. : Мир, 1988. – 366 с.

111. Троян В. И. Физические основы методов исследования наноструктур и поверхности твердого тела / [В. И. Троян, М. А. Пушкин, В. Д. Борман,

В. Н. Тронин] ; под ред. В. Д. Бормана. – М. : МИФИ, 2008. -260 с.

112. Вудрафт Д. Современные методы исследования поверхности / Д. Вудрафт, Т. Делчар. – М. : Мир, 1989. – 564 с.

113. Углов В. В. Методы анализа элементного состава поверхностных слоев / В. В. Углов, Н. Н. Черенда, В. М. Анищик. – Минск : БГУ, 2007. – 167 с.

114. Николичев Д.Е. Локальная диагностика состава полупроводниковых наносистем методом сканирующей Оже-микроскопии / Д. Е. Николичев, А. В. Боярков. – Н. Новгород : ННГУ, 2011. – 110 с.

115. Chung M. F. Auger electron energies of the outer shell electrons / M. F. Chung, L. H. Jenkins // Surf. Sci. – 1970. – Vol. 22. – p. 479.

116. Протопопов О. Д. Методологические особенности анализа диэлектрических объектов методом электронной Оже-спектроскопии / О. Д. Протопопов, Н. П. Русакова // Электронная промышленность. – 1990. – № 10. – с. 10-11.

### **До розділу 10.**

117. Вертхейм Г. Эффект Мессбауера / Г. Вертхейм. – М. : Мир, 1966. – 172 с.

118. Ивойлов Н. Г. Мессбауэровская спектроскопия / Н. Г. Ивойлов, – Казань : Изд-во КГУ, 2003. – 93 с.

119. Физическое материаловедение: Учебник для вузов: В 6 т. / Под общей ред. Б.А. Калина. – М.: МИФИ, 2008. Том 3. Методы исследования структурного фазового состояния материалов / Н. В. Волков, В. И. Скрытый, В. П. Филипов, В. Н. Яльцев. – 2008. – 808 с.

120. Соболев А. В. Магнетизм и основы мессбауэровской спектроскопии / А. В. Соболев, И. А. Пресняков. – М. : МГУ, 2011. – 87 с.

121. Макаров Е. Ф. Гамма-резонансная спектроскопия твердого тела в условиях высокочастотного возбуждения / Е. Ф. Макаров, А. В. Митин // УФН. – 1976. – Т. 120, № 1. – с. 55-84.

122. Гусев А. И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях / А. И. Гусев // УФН. – 1998. – Т. 168, № 1. – с. 55-83.

123. Ивойлов Н. Г. Влияние "странного" излучения на мессбауэровские спектры  $Fe^{57}$  в металлических фольгах / Н. Г. Ивойлов, Л. И. Уруцкоев // Прикладная физика. – 2004. – № 5. – с. 20-25.

124. Данилов С. Е. Расслоение инварного сплава Н36 в зависимости от дозы и температуры электронного облучения / С. Е. Данилов, В. Л. Арбузов, В. В. Сагарадзе, В. А. Шабашов // ВАНТ, Серия ФРП и РМ. – 2005. – Т. 5. – с. 22-25.

125. Данилов С. Е. Структурно-фазовые изменения в Fe-Ni-инваре при высокотемпературном электронном облучении / С. Е. Данилов, В. Л. Арбузов, А. П. Дружков [и др.] // ВАНТ, Серия ФРП и РМ. – 2007. – Т. 91, № 6. – с. 3-8.



### **До розділу 11.**

126. Alcorn C. Kerf test structure designs for proces and device characterization / C. Alcorn, D. Dvorak, W. Haddad, W. Henley, P. Nixon // *Solid St. Technology*. – 1985. – № 4. – p. 229-235.

127. Бубенников А. Н. Проблемы физико-технологического моделирования субмикронных элементов СБИС / А. Н. Бубенников, Н. Д. Садовников // *Зарубежная радиоэлектроника*. – 1987. – № 3. – с. 18-24.

128. Герасимова А. С. Использование тестовых структур в производстве интегральных схем / А. С. Герасимова // *Зарубежная радиоэлектроника*. – 1988. – № 10. – с. 53-62.

129. А. с. СССР № 1259817. Способ контроля интегральных схем / Р. А. Владимирский, В. В. Гаврилов, А. С. Очков, Д. В. Шабалов. – Опубл. в БК. – 1988. – № 14. – 3 с.

130. Новосядлий С. П. Тестовий контроль електрофізичних параметрів структур в системній технології високого рівня / С. П. Новосядлий // *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*. – 1999. – № 2. – с. 58-64.

131. Новосядлий С. П. Електрофізичне діагностування надійності структур ВІС / С. П. Новосядлий // *Вісник НУ "Львівська політехніка": Радиоелектроніка та телекомунікації*. – 1999. № 367. – с. 187-197.

132. Новосядлий С. П. Математичне моделювання технологічних процесів формування структур ВІС та електрофізичне діагностування їх надійності / С. П. Новосядлий // *Вісник ДУ "Львівська політехніка". Комп'ютерні системи проектування. Теорія і практика*. – 1999. – № 373. – с. 58-62.

133. Новосядлий С.П. Прогнозування надійності структур великих інтегральних схем за допомогою імпульсних нерівноважних вольт-фарадних характеристик / С. П. Новосядлий, Р. І. Запужляк, П. І. Мельник // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2005. – Т. 6, № 1. – с. 153-160.

134. Новосядлий С. П. Електрофізичне діагностування надійності субмікронних структур великих інтегральних схем за ефектами нелінійності їх характеристик / С. П. Новосядлий, О. Б. Фрик // *Прикарпатський вісник НТШ*. – 2009. – № 1(1). – с. 182-191.

135. Новосядлий С. П. Моделювання субмікронної та нанотехнологій на основі тестових структур / С. П. Новосядлий, В. М. Вівчарук, С. М. Вертепний // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. – 2009. – № 1(7). – с. 26-39.

### **До розділу 12.**

136. Оулет Р. Технологическое применение низкотемпературной плазмы / [Р. Оулет, М. Барбье, П. Черемисинофф и др.]. – М. : Энергоатомиздат, 1983. – 144 с.

137. Ивановский Г. Ф. Ионно-плазменная обработка материалов / Г. Ф. Ивановский, В. И. Петров. – М. : Радио и связь, 1986. – 232 с.

138. Плазменная технология в производстве СБИС / Под ред. Н. Айнспрука, Д. Брауна. – М. : Мир, 1987. – 470 с.

139. Батенин В. М СВЧ-генераторы плазмы: Физика, техника, применение / В. М. Батенин, И. И. Климовский, Г. В. Лысов, В. Н. Троицкий. – М. : Энергоатомиздат, 1988. – 224 с.

140. Рындин Е. А. Субмикронные интегральные схемы: элементная база и проектирование / Е. А. Рындин, Б. Г. Коноплев. – Таганрог : Изд-во ТРТУ, 2001. – 147 с.

141. Гасанов И. С. Плазменная и пучковая технология / И. С. Гасанов. – Баку : Элм, 2006. – 174 с.

142. Берлин Е. В. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок / Е. В. Берлин, С. А. Двинин, Л. А. Сейдман. – М. : Техносфера, 2007. – 176 с.

143. Технология интегральной электроники: учебное пособие / [Л. П. Ануфриев, С. В. Бордусов, Л. И. Гурский и др.] ; под ред. А. П. Достанко и Л. И. Гурского. – Минск : Интегралполиграф, 2009. – с. 379.

144. Коллесников В. А. Свойства поверхности кремния после ионно-химического травления / В. А. Колесников, С. М. Крючков, В. С. Куликаускас, В. Г. Ястребов // Физика и химия обработки материалов. – 1983. – № 2. – с. 101-108.

145. Новосядлий С. П. Плазмохімічні процеси в системній технології великих інтегральних схем / С. П. Новосядлий // Вісник Харківського університету. Серія фізична. – 1999. – № 453, Вип. 3(7). – с. 61-68.

146. Новосядлий С. П. Фізико-технологічні особливості плазмохімічних процесів субмікронної системної технології ВІС / С. П. Новосядлий // Збірник науково-технічних праць. ТОЕ. – 2000. – № 5. – с. 34-41.

147. Новосядлий С. П. Плазменная технология формирования субмикронных структур БИС / С. П. Новосядлий // Технология и конструирование в электронной аппаратуре, 2002. – № 6. – с. 57-63.

### **До розділу 13.**

148. Епифанов Г. И. Физические основы микроэлектроники / Г. И. Епифанов. – М. : Советское радио, 1971. – 376 с.

149. Берман Л. С. Емкостные методы исследования полупроводников / Л. С. Берман. –Л. : Наука, 1972. – 104 с.

150. Берман Л. С. Емкостная спектроскопия глубоких центров в полупроводниках / Л. С. Берман, А. А. Лебедев. –Л. : Наука, 1981. – 176 с.

151. Титце У. Полупроводниковая схемотехника / У. Титце, К. Шенк. – М. : Мир, 1983. – 512 с.

152. Батавин В. В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур / В. В. Батавин, Ю. А. Концевой, Ю. В. Федорович. – М. : Радио и связь, 1985. – 264 с.

153. Павлов Л. П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов / Л. П. Павлов. – М. : Высш. шк., 1987. – 239 с.

154. Lang D. V. Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors / D. V. Lang // J. Appl. Phys. – 1974. – Vol. 45, No. 7. – p. 3023

155. Simmons J. G. Theory of transient emission current in MOS devices and the direct determination interface trap parameters / J. G. Simmons, L. S. Wei // *Solid State Electronics*. – 1974. – Vol. 17, No. 2. – p. 117-124.

156. Гуляев Н. В. Спектроскопия электронных состояний на границе полупроводник-диэлектрик МДП-структур / Н. В. Гуляев, А. Г. Ждан, В. Г. Приходько, П. С. Сульженко // *Электронная промышленность*. – 1985. – Т. 141, № 3. – с. 44-48.

157. Бугаев В. Г. Малогабаритный вакуумный криостат для области температур 77-500 К с терморегулятором / В. Г. Бугаев, А. С. Веденеев, А. Г. Ждан // *Приборы и техника эксперимента*. – 1986. – № 3. – с. 250.

158. Гольдман Е. И. Релаксационная спектроскопия границ раздела полупроводник-диэлектрик при авто- и термоавтоэмиссионном опустошении пограничных состояний / Е. И. Гольдман, А. Г. Ждан, Ю. В. Маркин // *ФТП*. – 1988. – Т. 22, № 2. – с. 237-242.

159. Гольдман Е. И. Полевая релаксационная спектроскопия электронных состояний, локализованных в области границы раздела полупроводник-диэлектрик / Е. И. Гольдман, А. Г. Ждан, А. М. Ключкова, Ю. В. Маркин // *ФТП*. – 1990. – Т. 24, № 1. – с. 159-165.

160. Поляков В. И. Спектры Q-DLTS гетероструктур на основе соединений GaAs и AlGaAs / В. И. Поляков, П. И. Перов, М. Г. Ермаков, О. Н. Ермакова // *Микроэлектроника*. – 1991. – Т. 20, № 2. – с. 155-165.

#### **До розділу 14.**

161. Мейер Дж. Ионное легирование полупроводников / Дж. Мейер, Л. Эрикссон, Дж. Дэвис. – М. : Мир, 1973. – 296 с.

162. Технология СБИС: В 2-х книгах / под ред. С. Зи. – М. : Мир, 1986. – 630 с.

163. Абрамов А. И. Основы экспериментальных методов ядерной физики / А. И. Абрамов, Ю. А. Казанский, Е. С. Матусевич. – М. : Атомиздат, 1986. – 528 с.

164. Азаренков Н. А. Ядерно-физические методы в материаловедении: учеб. пособие / Н. А. Азаренков, В. Г. Кириченко, В. В. Левенец, И. М. Нелюдов. – Х. : Изд-во ХНУ, 2011. – 300 с.

165. Rubin S. Chemical analysis of surfaces by nuclear methods / S. Rubin, T. O. Rassel, L. E. Baily // *Anal. Chem.* – 1957. – Vol. 29. – p. 736-739.

166. Rubin S. Surface analysis by charged particle spectroscopy // S. Rubin // *Nucl. Instrum. Methods*. – 1959. – Vol. 5. – p. 177-183.

167. Заводчиков В. М. Ядерные методы исследования полупроводников / В. М. Заводчиков, Ю. А. Тимошников, И. П. Чернов // *Электронная промышленность*. – 1979. вып. 1. – с. 53-58.

168. Афонин О. Ф. Перспективы использования циклотрона МГЦ-20 / О. Ф. Афонин, Б. В. Забродин, Б. А. Шустров, В. К. Ярмаркин // *Электронная промышленность*. – 1982. – вып. 10-11. – с. 105-107.

169. Гершинский А. Е. Тонкопленочные силициды в микроэлектронике / А. Е. Гершинский, А. В. Ржанов, Е. И. Черепов // *Микроэлектроника*. – 1982.

– Т. 11, № 2. – с. 83-94.

170. Новосядлий С. П. Механізми формування плівок дисиліциду титану в реакторі зниженого тиску на основі аморфного кремнію / С. П. Новосядлий // *Металофізика і новітні технології*. – 2001. – Т. 23, № 5. – с. 597-608.

### **До розділу 15.**

171. Binnig G. Tunneling through a controllable vacuum gap / G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel // *Appl. Phys. Lett.* – 1982. – Vol. 50, No. 2, – p. 178-180.

172. Binnig G. Scanning tunneling microscopy / G. Binnig, H. Rohrer // *Helvetica Physica Acta*. – 1982. – Vol. 55, No. 6, – p. 726-735.

173. Hausma P. G. Scanning tunneling microscope / P. G. Hausma // *J. Appl. Phys.* – 1982. – Vol. 61(2), No. 5. – p. 20-25.

174. Binnig G.  $7\times 7$  Reconstruction on Si (111) resolved in real space / G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel // *Phys. Rev. Lett.* – 1983. – Vol. 50, No. 2, – p. 120-123.

175. Stoll E. Current distribution in the scanning vacuum tunnel microscope: a free electron model / E. Stoll, A. Baratoff, A. Selloni, P. Carnevali // *Solid State Phys.* – 1984. – Vol. 17, No. 6. – p. 3073-3078.

176. Tromp R. M. Si (001) dimer structure observed with scanning tunneling microscopy / R. M. Tromp, R. J. Hamers, J. E. Demuth // *Phys. Rev. Lett.* – 1985. – Vol. 55, No. 12, – p. 1303-1306.

177. Binnig G. Atomic force microscope / G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – Vol. 56, No. 9, – p. 930-933.

178. Robertson J. Amorphous carbon // *Adv. Phys.* – 1986. – Vol. 35. – p. 317-374.

179. Card M. I. Scanning tunneling microscope as a micromechanical tool / M. I. Card // *Appl. Phys. Lett.* – 1987. – Vol. 50, No. 10. – p. 569-571.

180. Wolkow R. Atom-resolved surface chemistry using scanning tunneling microscopy / R. Wolkow, Ph. Avouris // *Phys. Rev. Lett.* – 1988. – Vol. 60. – p. 1049.

181. Маслова Н. С. Сканирующая туннельная микроскопия атомной структуры, электронных свойств и поверхностных химических реакций / Н. С. Маслова, В. И. Панов // *УФН*. – 1989. – Т. 157, № 1. – с. 185-195.

182. Евдокимов А. А. Автоматизированный комплекс СТМ-ЭВМ для исследований в области нанотехнологий / А. А. Евдокимов, М. В. Евдокимов, Н. Н. Евтихий и др. // *Электронная промышленность*. – 1990. – № 6. – с. 48-50.

183. Ossi P. M. Control of cluster synthesis in nano-glassy carbon films / P. M. Ossi, A. Miotello // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2007. – Vol. 353. – p. 1860-1864.

184. Gaan S. Structure and Electronic Spectroscopy of Steps on GaAs (110) Surfaces / S. Gaan, R. M. Feenstra, Ph. Ebert, R. E. Dunin-Borkowski, J. Walker, E. Towe // *Surface Science*. – 2012. – Vol. 606, No. 28. – p. 28-33.

### **До розділу 16.**

185. Королев Н. В. Эмиссионный спектральный микроанализ / Н. В. Королев, В. В. Рюхин, С. А. Горбунов. – Л. : Машиностроение, 1971. – 215 с.

186. Аналитическая лазерная спектроскопия / под ред. Н. Оменетто. – М: Мир, 1982. – 606 с.

187. Косовец Ю. Г. Локальный спектральный лазерный анализ в геологии / Ю. Г. Косовец, О. Д. Ставров. – М. : Недра, 1983. – 320 с.

188. Быковский Ю. А. Лазерная масс-спектрометрия / Ю. А. Быковский, В. Н. Неволин. – М. : Энергоатомиздат, 1985. – 128 с.

189. Сухов Л. Т. Лазерный спектральный анализ (физические принципы) / Л. Т. Сухов. – Новосибирск : Наука, 1990. – 143 с.

190. Бруннер В. Справочник по лазерной технике / В. Бруннер. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 544 с.

191. Григорьянц А. Г. Технологические процессы лазерной обработки: учеб. пособие / А. Г. Григорьянц, И. Н. Шиганов, А. И. Мисюров. – М. : Изд-во МГТУ, 2006. – 664 с.

192. Кремерс Д. Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия / Д. Кремерс, Л. Радзиемски. – М. : Техносфера, 2009. – 360 с.

193. Гатчин Ю. А. Введение в микроэлектронику: учеб. пособие / Ю. А. Гатчин, В. Л. Ткалич, А. С. Виволанцев, Е. А. Дудников. – СПб. : СПбГУ ИТМО, 2010. – 114 с.

194. Закурдаев И. В. Лазерный атомно-ионизационный спектрометр / И. В. Закурдаев, А. И. Суслов, Г. А. Шерозия // Электронная промышленность. – 1986. – Т. 140, № 1. – с. 35-37.

195. Сурменко Л. А. Установка лазерного микроанализа локальных областей материалов ИЭТ / Л. А. Сурменко, Н. И. Брагин, О. В. Комаров, Ю. С. Нагулин // Электрохимическая алюмооксидная технология создания микросхем. – М. : Информатика, 1991. – с. 114-115.

196. Аграфенин А. В. Спектрометрия плазмы с лазерной абляцией и возбуждением эмиссионных спектров (СПЛАВ, LIPS, LIBS) в экологии, биологии и медицине: обзор / А. В. Аграфенин, П. В. Безрукова // Микроэлементы в медицине. – 2014. – Т. 4, № 15. – с. 8-22.