

Глава 13

Методы локального анализа поверхности

План

- 8.1 Введение
- 8.2 Зондирующие пучки - электронов, ионов, оптических фотонов, γ -квантов
- 8.3 Сканирующая атомно-силовая микроскопия (AFM)
- 8.4 Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия (STM)
- 8.5. Методы анализа элементного состава с возбуждением электронным пучком. EDS, WDS, EXAFS
- 8.6 Методы анализа элементного состава с возбуждением ионным пучком. SIMS

13.1 Зондирование электронами

Под воздействием электронов пучка происходит ряд процессов, характерных для данного материала и его структуры: рассеяние первичных электронов, испускание вторичных электронов (процессы Оже), прохождение электронов сквозь объект (в случае тонких объектов), возникновение характеристического излучения. В ряде случаев (люминесцирующие материалы, полупроводники) возникает также световое излучение. Регистрация электронов, выходящих из объекта, а также других видов излучения (характеристического, светового) дает информацию о различных свойствах микроучастков изучаемого объекта.

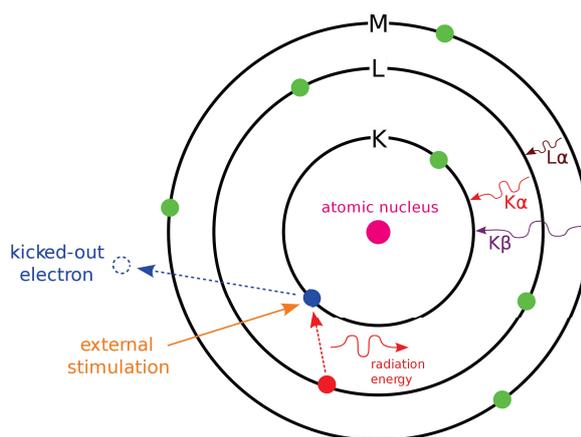


Рис. 13.1: Процессы излучения и переходов электронов между атомными оболочками

Энергии переходов в атоме водорода не превышают 14эВ, однако во многоэлектронных атомах с глубокими уровнями энергии гораздо выше. Например, характеристические линии спектра некоторых элементов (К-серия):

Li - 228Å

Be - 114Å

Al - 9.9Å

Si - 2.3Å

Au - 0.18Å

Pb - 0.17Å.

Напомним, что длина волны 1Å соответствует энергии $\sim 10^4$ эВ.

13.1.1 Si-пропорциональные счетчики

Рентгеновское излучение преобразуется в число свободных носителей, генерируемых фотонами в чистом кремнии. Носители рождаются в виде электронно-дырочных пар, которые далее дрейфуют в электрическом поле внешних электродов и при попадании на электроды генерируют импульсы тока. Поскольку рождение пары в кремнии требует малой энергии (порядка 1В), то число пар пропорционально энергии рентгеновского фотона, попадающего в кремний. Импульс тока измеряется внешним усилителем на полевых транзисторах и подается на многоканальный анализатор, каждый канал которого привязан к амплитуде импульса тока. Энергия разрыва пары известна, поэтому амплитуда импульса тока позволяет определить энергию рентгеновского фотона. Для снижения собственной проводимости такой счетчик охлаждают элементом Пельтье.

Помимо чистого кремния, пропорциональные счетчики делаются также из Si запертого диода, охлаждаемого до азотных температур. Такой детектор состоит из Si- p-i-n диода толщиной 3-5мкм, к которому приложено напряжение -1000В. Легированный Li центральный слой образует непроводящий i-слой, в котором Li компенсирует остаточные акцепторные примеси, которые бы сделали этот слой p-типа. Когда через

этот слой пролетает рентгеновский фотон, он генерирует множество электронно-дырочных пар, что приводит к импульсу напряжения. Для того, чтобы получить достаточно низкую проводимость, детектор охлаждается до температур жидкого азота. С некоторой потерей чувствительности используют охлаждение элементами Пельтье.

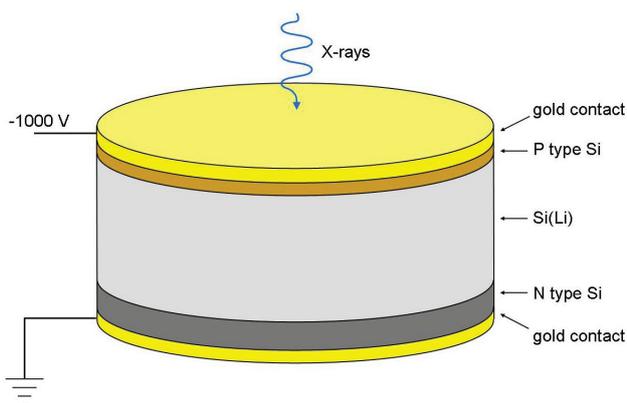


Рис. 13.2: Схематическое изображение SiLi p-i-n счетчика

13.1.2 SEM+EDS

Энергодисперсионный спектрометр (Energy-dispersive spectrometer, EDS) обычно устанавливается как приставка к сканирующему электронному микроскопу SEM. EDS используется для качественной идентификации относительного содержания элементов. В противоположность WDS, EDS система не “настраивается” специфическую длину волны рентгеновского излучения. Вместо этого, твердотельный детектор собирает и подсчитывает все излученные рентгеновские кванты одновременно,

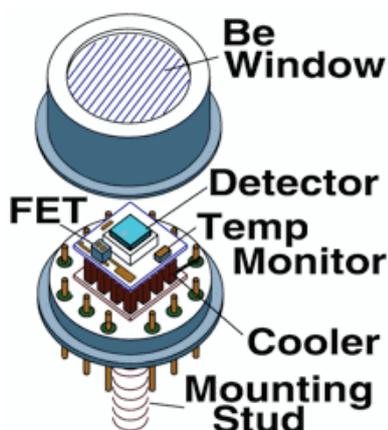


Рис. 13.3: Устройство корпусного полупроводникового детектора

и разделяет их по энергии в различные “каналы” или диапазоны. Обычно можно собрать спектр рентгеновского излучения в диапазоне энергий от 0 до 10 keV и отобразить его на экране, как показано на Рисунке. Пики на спектре соответствуют энергиям элементов присутствующих в образце.

EDS спектрометр используется для качественного анализа (просто подсчитывается число $X - ray$ квантов набранных в канале, соответствующем интересующему нас пику). Для многих комбинаций элементов, однако, система EDS менее желательна, чем WDS поскольку пики сильно перекрываются и высок фоновый шум, который ограничивает чувствительность. Тем не менее, если необходимо быстро определить какие элементы присутствуют в образце, то EDS - это правильная техника!

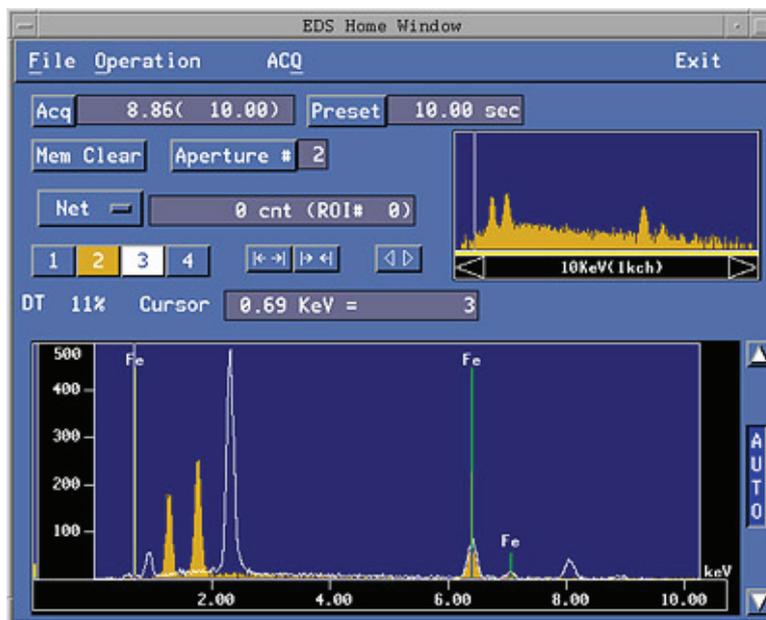


Рис. 13.4: Пример зарегистрированного спектра EDS

13.1.3 Волновой дисперсионный анализ (WDS), EPDМА,

Спектрометр с дисперсией по длинам волн (wavelength dispersive, WD) используется для того, чтобы выделить интересующее нас рентгеновское излучение для количественного анализа. Это может быть одиночный WDS спектрометр, установленный горизонтально на электронную колонну (что типично в установках SEM) или 4-5 спектрометров, установленных вертикально вокруг камеры с образцом. Последнее более типично для т.н. “electron probe microanalysis” (EPMA) - терминология фирмы CAMECA.



Рис. 13.5: Типичный SEM с приставкой EDS

13.1.4 Принцип работы

Согласно Брэгговскому закону отражения, угол между образцом и детектором определяет длину волны излучения.

WDS анализ включает четыре ступени.

1. Пучок электронов ускоряется в откачанной электронной колонне EPMA или SEM и бомбардирует поверхность с энергией (с разностью потенциалов 15-20 kV), достаточно большой для того, чтобы генерировалось характеристическое для элементов рентгеновское излучение.
2. Вылетающее из образца рентгеновское излучение селективируется с помощью анализирующего кристалла. Геометрия расположения образца и анализирующего кристалла такова, что они поддерживают постоянный угол вылета по отношению к поверхности. Когда рентгеновские

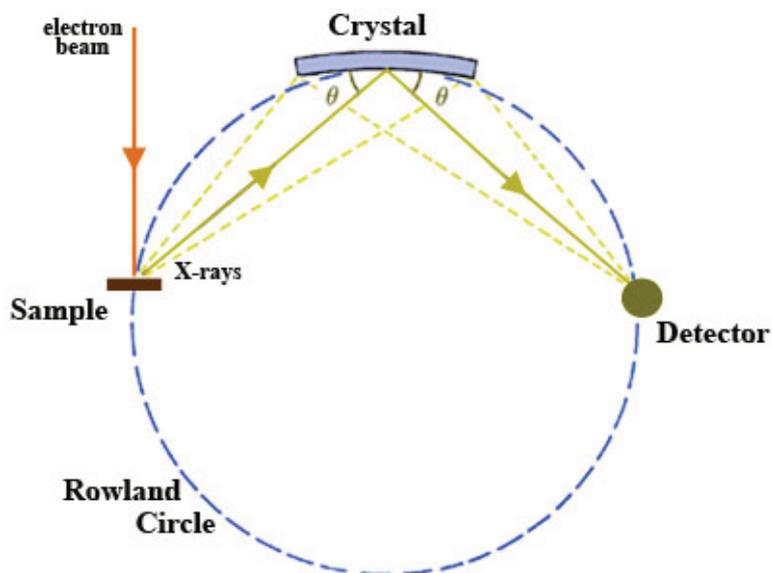


Рис. 13.6: Геометрия спектрометра WDS

лучи попадают на анализирующий кристалл под некоторым углом θ , то только те рентгеновские лучи, которые удовлетворяют Брэгговскому закону, отражаются и лучи с единой длиной волны проходят на детектор. Длина волны рентгеновских лучей, попадающих на детектор, может быть изменена изменением положения анализирующего кристалла относительно образца. Т.о., расстояние “рентгеновский источник-кристалл” определяет анализируемую длину волны. Соответственно, рентгеновское излучение только от одного элемента может быть одновременно измерено на спектрометре и для того, чтобы перестроить прием на длину волны, характеристическую для другого элемента, нужно изменить положение анализирующего кристалла.

Анализирующий кристалл изогнут с радиусом $2R$, где R - радиус фокусирующей окружности (называемой окружность Роланда (Rowland) - см. Рис. 13.6 для того увеличить эффективность собирания излучения в спектрометре. Этот прием вообще широко используется в рентгеновской технике. Обычно в более сложных спектрометрах (ЕРМА) используются несколько анализирующих кристаллов с различным периодом кристаллической решетки, так что спектрометры могут охватить весь интересующий диапазон характеристических длин волн для интересующих нас элементов. Например, ЕРМА в конфигурации с 5 спектрометрами может выполнять WDS в такой последовательности, чтобы опрашивать 10 элементов с одного образца неизвестного состава путем циклического повтора анализа с каждым кристаллом.

3. Рентгеновское излучение характерной длины волны от анализирующего кристалла приходит на рентгеновский детектор. Образец, кристалл и детектор должны лежать на окружности Rowland'a и оставаться на ней для эффективного фокусирования всех интересующих нас длин волн. Вследствие того, что образец и угол вылета рентгеновских лучей фиксированы, анализирующий кристалл и детектор оба должны двигаться для того, чтобы оставаться на Rowland окружности. Кроме того, анализирующий кристалл поворачивается когда расстояние рентгеновский источник-кристалл изменяется.

В качестве детекторов в WD спектрометрах обычно используют газовые пропорциональные счетчики, в которых входящее рентгеновское излучение попадают на детектор через коллиматор (щель) и тонкое окно, затем по-

глощаются атомами газа в счетчике, и затем каждый атом поглотивший $X - ray$ -квант испускает фотоэлектрон. На пути полного поглощения рентгеновский квант рождает много ионно-электронных пар, число которых пропорционально энергии кванта. Фотоэлектроны ускоряются к центральной проволоке, так что дополнительная ионизация производит электрический импульс, амплитуда которого пропорциональна энергии исходного $X - ray$ кванта. Электрическое поле столь велико, что электроны приобретают энергию, достаточную для вторичной ионизации. В результате вместо каждого первичного электрона на анод приходит лавина электронов и полное число электронов, собранных на аноде счетчика во много раз превышает число первичных электронов. Отношение полного числа собранных электронов к первоначальному количеству называется коэффициентом газового усиления (в формировании импульса участвуют также и ионы). В пропорциональном счётчике обычно катодом служит цилиндр, а анодом - тонкая (10-100 мкм) металлическая нить, натянутая по оси цилиндра. Газовое усиление осуществляется вблизи анода на расстоянии, сравнимом с диаметром нити, а весь остальной путь электроны дрейфуют под действием поля без "размножения". Пропорциональные счётчики заполняют инертными газами (рабочий газ не должен поглощать дрейфующие электроны) с добавлением небольшого количества многоатомных газов, которые поглощают фотоны, образуемые в лавинах.

Результирующий коэффициент газового усиления счетчика $\sim 10^3 - 10^4$ (достигает 10^6); амплитуда импульса 10^{-2} в при ёмкости около 20 пФ; развитие лавины происходит

за время $\sim 10^{-9} - 10^{-8}$ с, однако момент появления сигнала на выходе счётчика зависит от места прохождения ионизирующей частицы, т. е. от времени дрейфа электронов до нити. При радиусе счетчика ~ 1 см и давлении 1 атм время запаздывания сигнала относительно пролёта частицы $\sim 10^{-6}$ с. По энергетическому разрешению пропорциональный счётчик превосходит сцинтилляционный счётчик, но уступает полупроводниковому детектору. Однако пропорциональные счётчики позволяют работать в области энергий < 1 кэВ, где полупроводниковые детекторы неприменимы.

Используются два типа детекторов - с уплотненным и газо-проточным пропорциональными счетчиками. Уплотненные пропорциональные счетчики обычно используют для линий рентгеновского излучения с высокой энергией; они имеют толстое Ве- окно ($\sim 50\mu\text{м}$), которое предотвращает утечку Хе или Хе-СО₂ газа. Газо-проточные пропорциональные счетчики обычно используют для низкоэнергетических линий; они имеют очень тонкие окна ($0.5 - 1\mu\text{м}$) из майлара (лавсана) или полипропилена. Поскольку через такие тонкие окна газ диффундирует наружу, то используют продувку газа (обычно Ar gas with 10% метана) через детектор с постоянной скоростью потока.

4. Для данного образца, как только интенсивность рентгеновского излучения для каждого интересующего элемента "подсчитана" детектором для данного тока электронного пучка, скорости счета сравниваются со скоростями для стандартных образцов, содержащих известные концентрации интересующего элемента. В свою очередь, интенсивности рентгеновского излучения нужно скорректи-

ровать с учетом влияния матрицы, связанного с атомным номером (Z), поглощением (A) и флуоресценцией (F). Процедура этих поправок выполняется с помощью компьютерной программы, которая сравнивает исходные данные по скорости счета для каждого элемента, сравнивает их с данными для стандартных образцов, вычисляет ZAF поправку и отображает результаты как функцию процентного состава элементов.

Газовый пропорциональный счетчик

В нем происходит увеличение количества свободных зарядов в объёме за счёт того, что первичные электроны на своём пути к аноду в больших электрических полях приобретают энергию достаточную для ударной ионизации нейтральных атомов рабочей среды детектора. Возникшие при этом новые электроны в свою очередь успевают приобрести энергию достаточную для ионизации ударом. Таким образом, к аноду будет двигаться нарастающая электронная лавина. Это “самоусиление” электронного тока (коэффициент газового усиления) может достигать $10^3 - 10^4$. Такой режим работы отвечает пропорциональному счётчику. Т.о., в этом приборе амплитуда импульса тока (или полный собранный заряд) остаётся пропорциональной энергии, затраченной заряженной частицей на первичную ионизацию среды детектора и, следовательно, пропорциональный счётчик выполняет функции спектрометра. Энергетическое разрешение пропорциональных счетчиков лучше, чем у сцинтилляционных, но хуже, чем у полупроводниковых.

Конструктивно пропорциональный счётчик обычно изготавливают в форме цилиндрического конденсатора с анодом в виде тонкой металлической нити по оси цилиндра, что обеспечивает вблизи анода напряженность электрического поля зна-

чительно большую, чем в остальной области детектора. При разности потенциалов между анодом и катодом 1кВ напряжённость поля вблизи нити-анода может достигать 40 кВ/см., в то время как у катода она равна сотням в/см. Временное разрешение пропорционального счетчика может достигать 10^{-7} с.

Просуммируем суть WDS:

- измерение относительного элементного состава требует возбуждения атома (чтобы вылетели $X - ray$ -кванты),
- фокусирования рентгеновского излучения с помощью кристаллического спектрометра на детектор,
- преобразования $X - ray$ -квантов в фотоэлектроны, которые в свою очередь генерируют электрический сигнал с амплитудой пропорциональной относительному содержанию элементов.

На рисунке 13.7 изображено схематическое устройство спектрометра SX100 фирмы CAMECA.

EPMA обеспечивает гораздо лучшие результаты, чем обычные SEM/EDS системы. Благодаря общей чувствительности WDS, анализ легких элементов и риск ошибочной интерпретации качественного спектра гораздо лучше чем в EDS. Лучше чем в EDS также и спектральное разрешение.

Достоинства WDS:

- Благодаря высокому пространственному разрешению WDS используется для неразрушающего количественного анализа на пятнышке размером вплоть до нескольких микрон; для детектирования содержания элементов от В и выше на уровне ppm требуется время ~ 10 с.
- WDS хорошо работает для разных минералов, стекол, керамик, полупроводников, металлов, etc.
- При сканировании электронного луча по площади WD

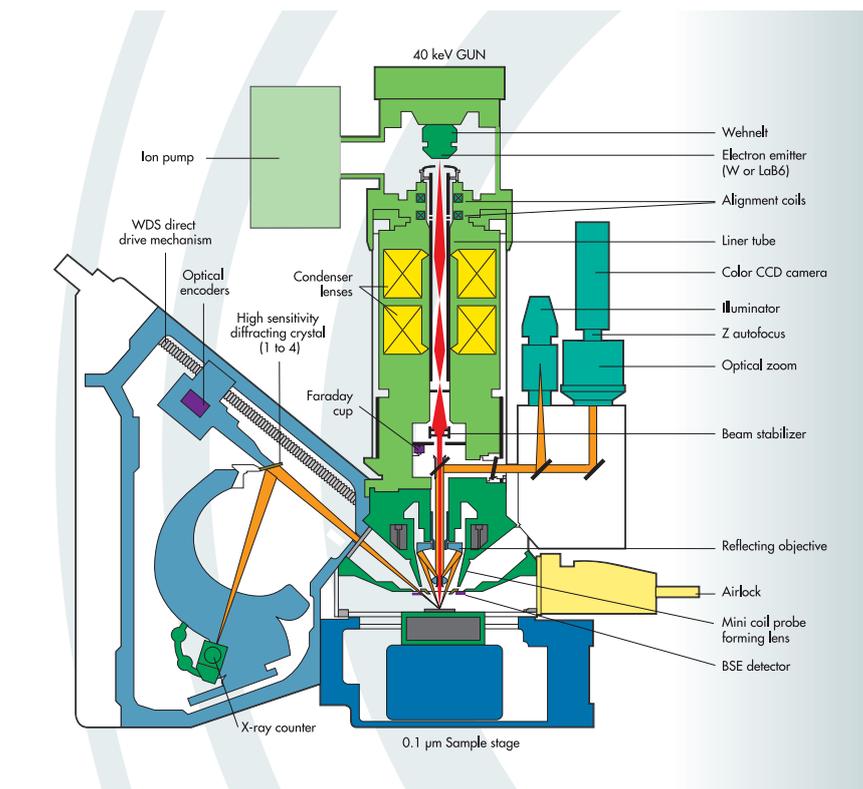


Рис. 13.7: Схематическое устройство спектрометра EPMA (CAMECA)

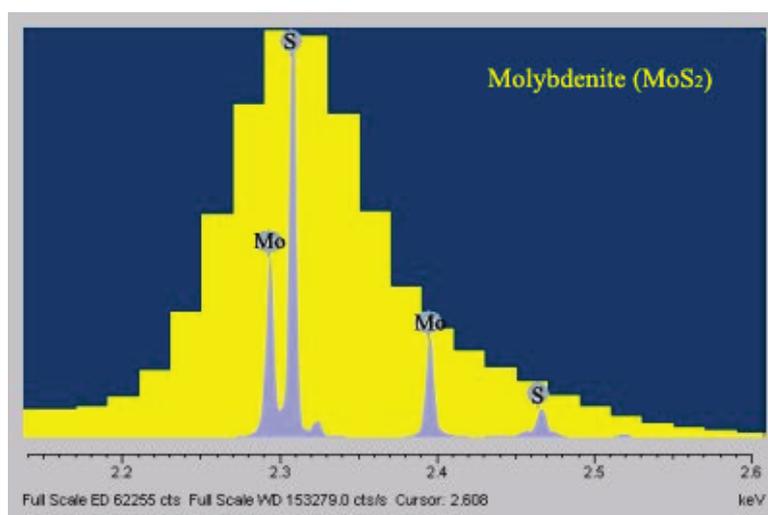


Рис. 13.8: Сравнение разрешения спектральных линий Mo и S в спектрометрах EDS (желтый) и WDS (голубой). В EDS спектре линии Mo и S перекрываются; в WDS спектре эти линии разрешены.

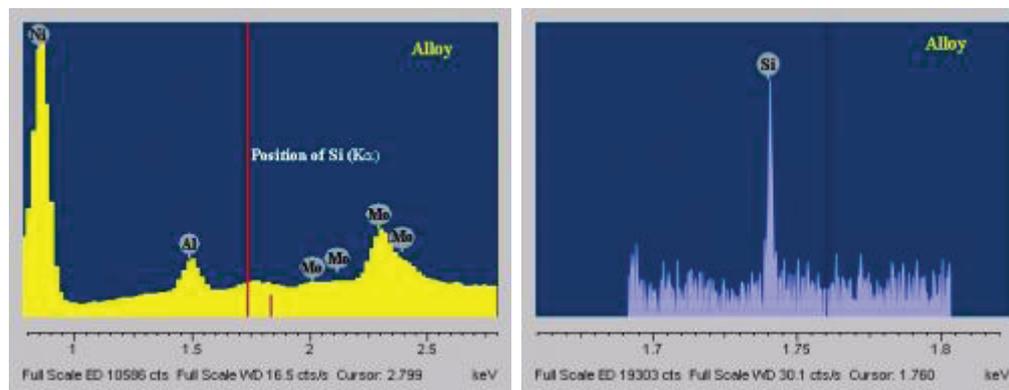


Рис. 13.9: Определения следов Si методом EDS (слева) и WDS (справа). Выявление присутствия Si (0.15 вес.%) в сплаве Ni-Al-Mo спектрометром EDS (желтый) и спектрометром WDS (голубой). Присутствие следов Si трудно установить в спектре EDS, но легко - в спектре WDS.

спектрометр дает карту рентгеновского изображения индивидуальных элементов.

- WDS в сравнении с EDS имеет гораздо более высокое пространственное разрешение элементов (Рис. 13.8) и чувствительность к содержанию элементов (Рис. 13.9).

Недостатки WDS:

- WDS не может детектировать элементы легче В (ат. номер 5), например нечувствителен к Н, Li и Be.
- Несмотря на в общем высокое разрешение пиков элементов, некоторые пики существенно перекрываются (e.g., VK_{α} и TiK_{β}).
- WDS анализ не может различить разные валентные состояния элементов (например, Fe^{2+} от Fe^{3+}), поэтому при-

ходится в таких случаях применять другую технику (например Мёссбауровскую спектроскопию).

- Вариации масс элементов (т.е. их изотопов) нельзя определить методом WDS; это следует определять масс-спектрометром.

13.1.5 Оже (Auger) спектроскопия

Оже-эффект: Под действием ионизирующего излучения на одном из внутр. электронных уровней (напр., K -уровне) атома образуется вакансия, на которую переходит электрон с более высокого уровня (напр., L_3 -подуровня). Возникший при переходе электрона избыток энергии может привести к испусканию рентгеновского фотона (излучательный переход) или к выбрасыванию еще одного электрона, например, с подуровня L_1 (безызлучательный переход). Этот электрон называют оже-электроном, а его кинетическая энергия E определяется уравнением: $E = E_K - E_{L_1} - E_{L_3}$, где E_K , E_{L_1} и E_{L_3} — энергии связи электронов на уровнях K , L_1 , и L_3 соответственно (с учетом влияния ионизации атома). Рассмотренный Оже-переход обозначается KL_1L_3 . Существуют и др. переходы, напр. типа LMM , MNN , KLM . Оже-эффект наблюдается у всех элементов периодической системы, начиная с Li , причем его вероятность для легких элементов достигает 0,99 и убывает с увеличением порядкового номера. В твердом теле наряду с переходами между внутренними уровнями атома наблюдаются переходы (типа LMV , LVV и т.д.) с участием электронов валентной зоны.

Поверхностная чувствительность в AES связана с тем, что эммитируемые электроны имеют энергии в диапазоне от 50 eV до 3 keV в котором электроны имеют короткую длину пробе-

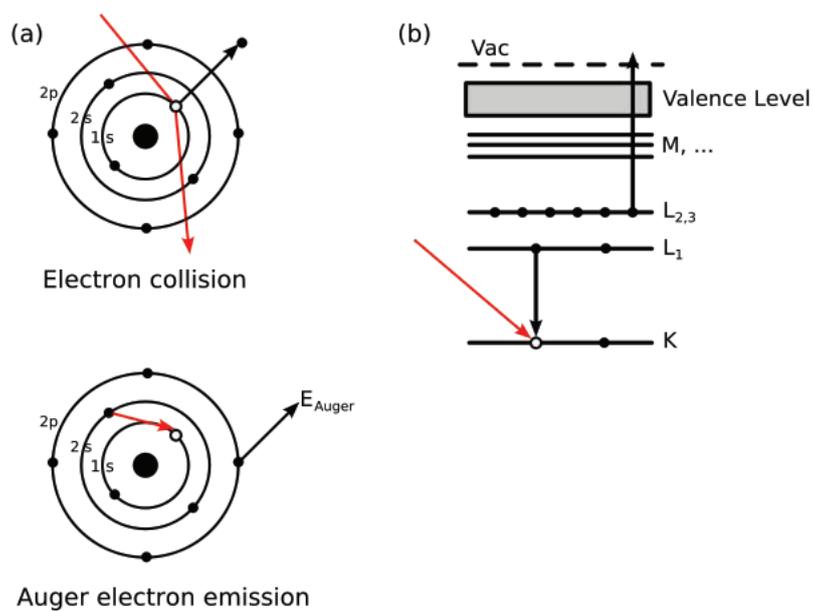


Рис. 13.10: падающий электрон образует дырку в оболочке 1s. Электрон с оболочки 2s заполняет эту дырку. Высвободившаяся энергия передается 2p электрону, который вылетает из атома. Образовавшееся состояние атома содержит две дырки: 2s и 2p.

га в твердом теле. Глубина, с которой собираются электроны поэтому составляет несколько нм и это обеспечивает высокую чувствительность AES к поверхностным процессам.

Спектры Оже-электронов регистрируют с помощью Оже - спектрометров, которые состоят из источника ионизирующего пучка, камеры для размещения исследуемых образцов, энергоанализатора и детектора электронов. В качестве ионизирующего излучения используют электронные пучки с энергией от 3 до 10кэВ, а в приборах с пространственным разрешением менее 0.1мкм - с энергией выше 10кэВ. Для измерения кинетической энергии электронов применяют дисперсионные электростатические энергоанализаторы (с цилиндрическим или полусферическим электродами), которые обеспечивают высокое энергетическое разрешение ($\Delta E/E \sim 0.05\%$). Для детектирования электронов служат электронные умножители (в частности, каналтроны), имеющие высокую эффективность счета низкоэнергетических электронов при малом уровне фона. Оже-спектрометры дают возможность получать энергетические спектры в виде зависимостей $N(E) - E$ и $[dN(E)/dE] - E$ (рис. 1), где $N(E)$ - выход (или интенсивность тока) Оже-электронов, равный числу Оже-электронов, испускаемых исследуемым объектом в единицу времени.

Вследствие низкой энергии Оже электронов, AES спектрометры работают со сверхвысоким вакуумом (UHV). Это предотвращает рассеяние электронов остаточными атомами газа, а также образование тонкой пленки атомов газа, адсорбированной на поверхности образца. Схематическое устройство Оже-спектрометра показано на Рис. Пример Оже спектра нитрида меди приведен на Рисунке.

Достоинства метода AES:

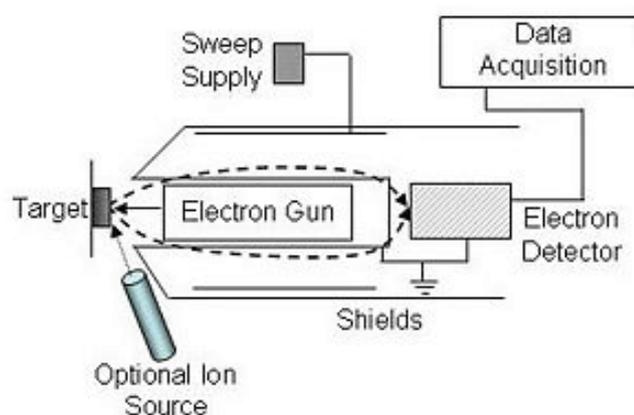


Рис. 13.11: Устройство AES спектрометра с использованием электронной пушки и цилиндрического зеркального анализатора (СМА). Вылетающие электроны отклоняются вокруг пушки и проходят через апертуру назад к СМА. Эти электроны затем анализируются с помощью электронного умножителя. Изменяя напряжение можно построить зависимость оже электронов от энергии. С помощью ионной пушки можно снимать слои атомов с поверхности для анализа состава по глубине.

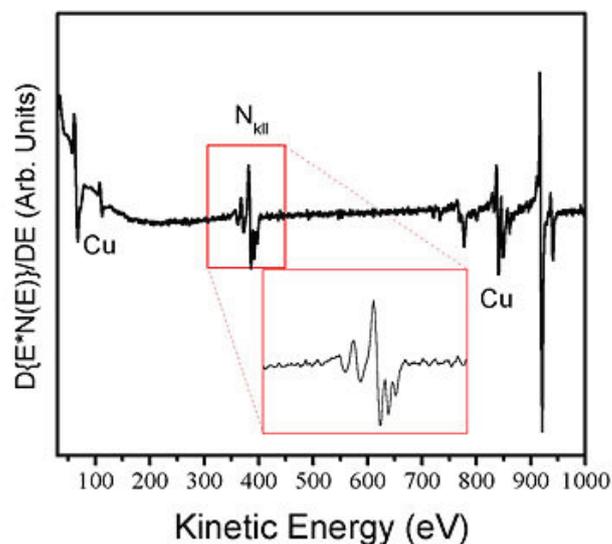


Рис. 13.12:

Высокое пространственное разоешение (10нм)

Высокая чувствительность

Недостатки метода AES: Эффекта заряда поверхности электронным лучом

Необходимость в сверхвысоком вакууме

Эффекта множественных столкновений и потерь в твердом теле

Возбуждение электронных плазменных волн (все это затрудняет интерпретацию данных).

Литература

- [1] *Particle beam microanalysis*, E. Fuchs et al., VCH publishers, NY(USA)/Weinheim(Cambridge. UK), 1990.
- [2] *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy*, D.A. Bonnel, ed., VCH publishers, NY(USA)/Weinheim(Cambridge. UK), 1993.
- [3] *Scanning tunneling microscopy I, II, III* R. Wiesendanger and H. Guentherodt, Eds., Springer-Verlag (Berlin) 1993.
- [4] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела. т. 1, 2. М., “Мир”, 1979