

ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА В УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ПЛЕНКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

А. Ю. КУЗИН^{*}, Т. А. КУПРИЯНОВА^{}, П. А. ТОДУА^{*}, М. Н. ФИЛИППОВ^{*},
Н. В. ШВЫНДИНА^{***}, В. Я. ШКЛОВЕР^{***}**

^{*} Научно-исследовательский центр по изучению свойств поверхности и вакуума,
Москва, Россия, e-mail: nicrv@mail.ru

^{**} Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия

^{***} ООО «Системы для микроскопии и анализа», Москва, Россия

Разработан способ разделения вклада в аналитический сигнал интенсивности углерода, содержащегося в анализируемом микрообъеме и в образующейся на поверхности пробы в процессе анализа пленке загрязнений под воздействием электронного пучка. Предложен путь определения углерода в образце в условиях образования на его поверхности углеводородного загрязнения, стимулированного электронами, с помощью экстраполяции зависимости аналитического сигнала углерода от времени нахождения образца в камере растрового микроскопа или электронно-зондового микроанализатора к начальному моменту времени.

Ключевые слова: углеводородные пленка и загрязнения, растровая электронная микроскопия, электронно-зондовый микроанализ, погрешность определения элементов, интенсивность аналитических линий, ZAF-коррекция.

The method of division of contribution into analytical signal of intensity from carbon in the analyzed microvolume and carbon in the film formed on the sample surface in the process of analysis under electron beam exposure is worked out. The way of carbon determination in the sample at formation on its surface of electron stimulated hydrocarbon contamination by means of extrapolation of carbon analytical signal dependence from time of sample staying in scanning microscope or electron probe microanalyser cameras to initial time moment is suggested.

Key words: hydrocarbon film and contaminations, scanning electron microscopy, electron probe microanalysis, elements determination error, analytical lines intensity, ZAF-correction.

Образование углеводородной пленки под воздействием электронного пучка известно с момента появления методов электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Этот вопрос неоднократно рассматривался в литературе [1 – 3]. В общих чертах механизм формирования пленки выглядит следующим образом. Поверхность образца, не подвергавшегося специальной очистке, покрыта слоем загрязнений. При помещении в вакуумную камеру прибора они не удаляются при откачке, к ним добавляются адсорбированные молекулы из остаточной атмосферы (пары масла из насосов, резиновые уплотнения камеры на основе органических материалов). При электронном облучении углеводородные молекулы в облученной области полимеризуются, в результате чего образуется прочная пленка [1 – 4]. Ее рост во времени обеспечивается двумя основными источниками поверхностной диффузией подвижных молекул к области облучения и адсорбцией углеводородных молекул из остаточной атмосферы камеры образцов. В результате на облученной поверхности образца формируется углеводородная пленка, которая в значительной мере может изменить как рельеф объекта, так и его локальный химический состав. Именно это объясняет присутствие пика СК α практически во всех спектрах, получаемых методом ЭЗМА. Наличием углеводородных загрязнений, образующихся на поверхности проб, как при неправильном их хранении, так и при проведении количественного микроанализа объясняется сложность определения электроннозондовыми методами таких элементов как углерод и кислород, поскольку эти элементы входят в состав пленок. Таким образом, описанный выше процесс является источником прогрессирующей систематической погрешности при определении углерода.

В настоящей работе рассмотрена возможность разделения вклада в аналитический сигнал интенсивности от углерода, содержащегося в анализируемом микрообъеме и в пробе, образующейся на поверхности.

Погрешности определения элементов, обусловленные образованием углеводородной пленки загрязнения в РЭМ Quanta 3D с катодом Шоттки изучали на модельных образцах полупроводниковых монокристаллов GaP, GaAs и GaSb. Физико-химические параметры исследованных образцов представлены в табл. 1. Они были выбраны, прежде всего, по-

Параметры исследованных монокристаллов

Проба	Атомный номер	Атомный вес	Плотность ρ , г/см ³	Состав в массовых долях, %	Область гомогенности, атомные доли, %
P	15	30,974	1,820	–	–
Ga	31	69,72	5,907	–	–
As	33	74,922	5,78	–	–
Sb	51	121,76	6,691	–	–
GaAs	32	72,321	5,3161	48,2 Ga – 51,8 As	49,935 – 50,015
GaP	23	50,347	4,1297	30,76 P – 63,24 Ga	–
GaSb	41	95,74	5,6122	63,58 Sb – 36,42 Ga	Очень узок

тому, что они обладают достаточно узкими областями гомогенности и точно известен их элементный состав. Наличие общего элемента – Ga в монокристаллах GaP и GaSb (средние атомные номера значительно отличаются: 21 и 41, соответственно), позволяет количественно оценить правильность вводимой поправки на разницу в процессах рассеяния и торможения электронов в анализируемой пробе и образце сравнения (поправка на атомный номер). В монокристалле GaAs аналитическая линия AsK α селективно поглощается атомами галлия, вызывая дополнительное подвозбуждение аналитической линии GaK α , что дает возможность проверить правильность поправки на поглощение (линия AsK α) и поправки на флуоресценцию (линия GaK α) характеристической линией второго компонента. Причем в этом случае практически отсутствует поправка на атомный номер ($Z_{\text{Ga}} = 31, Z_{\text{As}} = 33$). Введение поправок на атомный номер (Z), поглощение (A) и флуоресценцию (F) называют ZAF-коррекцией.

Для количественного определения элементов в полупроводниковых монокристаллах GaP, GaAs и GaSb использовали штатную программу ZAF-коррекции «EDAX ZAF Quantification (Standardless)». В ее основе лежит метод количественного анализа, разработанный К. Ф. Дж. Хайнрихом [5]. В качестве первого приближения принимаются нормированные на 100 % значения интенсивностей определяемых элементов.

Правильность количественного электроннозондового микроанализа с использованием программы без стандартов для разных диапазонов содержаний определяемых элементов, оцененная разработчиками программы, приведена в табл. 2.

**Правильность количественного электроннозондового микроанализа
с использованием программы «EDAX ZAF Quantification (Standardless)»**

Составляющие	Диапазон содержаний в массовых долях, %	Относительная погрешность, %
Основной элемент	100 – 20	2
Большое содержание	20 – 5	4
Малое содержания	5 – 1	10 – 20
Микроэлемент	1 – 0,2	50 – 100

Спектрометр с дисперсией по энергии регистрирует линии всех серий рентгеновского излучения присутствующих в пробе элементов, поэтому перед анализом необходим список определяемых элементов и их аналитических линий. Программа рассчитывает содержание и учитывает взаимное влияние только тех элементов, которые внесены оператором в список определяемых элементов, но позволяет в процессе анализа дополнять или исключать определяемые элементы и их аналитические линии.

Измерения интенсивностей аналитических линий в выбранных монокристаллах проводили при начальных энергиях электронов в диапазоне 5 – 25 кэВ (5, 8, 10 далее через 5 кэВ). Элементы определяли, когда это было возможно, по нескольким характеристическим линиям разных серий.

Для выяснения влияния контаминационной пленки на правильность количественного ЭЗМА содержание элементов рассчитывали, внося или исключая углерод из списка определяемых элементов. На рис. 1 приведены зависимости погрешности при определении галлия и мышьяка в монокристалле арсенида галлия, в котором аналитическая линия мышьяка селективно поглощается галлием. Кривые 1 – 4 отражают расчет содержания элементов без записи углерода в список определяемых элементов, кривые 5 – 6 – с его внесением в список определяемых элементов. Если углерод не вписывать в список, то погрешность возрастает с уменьшением начальной энергии электронов, достигая значений чуть больше 5 % отн. при 5 кэВ. Более резкий рост погрешностей для К-серии связан с уменьшением величины аналитического сигнала при приближении к критическому потенциалу возбуждения аналитических линий. При включении элемента в список погрешность их определения превышает 10 % отн. и имеет минимальные значения

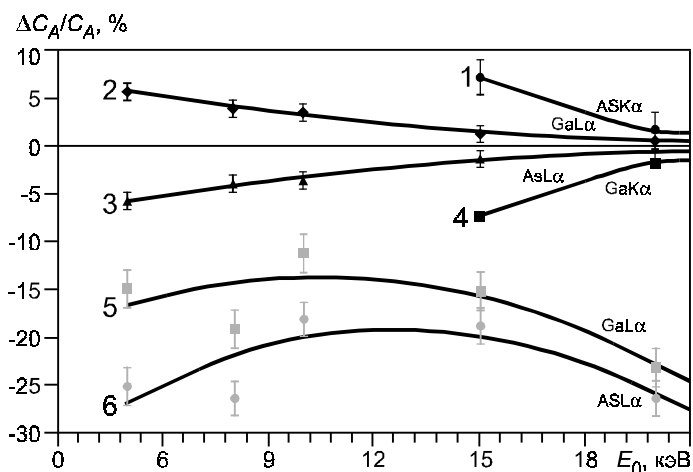


Рис. 1. Зависимость погрешности определения галлия и мышьяка в монокристалле GaAs от начальной энергии электронов:

углерод отсутствует в списке определяемых элементов: измерения по линиям GaK, GaL, AsL и AsK (кривые 1 – 4, соответственно). Углерод включен в список определяемых элементов: измерения по линиям GaL, AsL (кривые 5, 6)

в области 10 кэВ. При начальных энергиях ниже 10 кэВ наблюдается значительный разброс точек, связанный с неравномерностью контаминационной пленки по толщине. Резкий рост погрешности (кривые 5 и 6) при энергиях выше 10 кэВ связан и с тем фактом, что в этой области энергий аналитических линий (длинноволновое излучение) глубина проникновения электронов больше, чем глубина выхода рентгеновского излучения, и, следовательно, не выполняются приближения ZAF-коррекции.

В табл. 3 даны значения массовых коэффициентов поглощения аналитических линий определяемых элементов в монокристаллах и элементов контаминационной пленке. Из табл. 3 следует, что коэффициенты поглощения аналитических линий в углероде соизмеримы с коэффициентами поглощения определяемых элементов, а в кислороде даже превосходят массовые коэффициенты некоторых аналитических линий. Следует заметить, что в литературе для элементов с низкими атомными номерами (B, C, N, O и др.) можно найти значения массовых коэффициентов поглощения, различающиеся более чем на 100 %.

Массовые коэффициенты поглощения аналитических линий в монокристаллах и контаминационной пленке

Поглотитель	Линия					
	C K α λ = = 0,077 кэВ	O K α λ = = 0,525 кэВ	Ga L α λ = = 1,10 кэВ	As L α λ = = 1,38 кэВ	P K α λ = = 2,01 кэВ	Sb L α λ = = 3,61 кэВ
H	489	58,5	5,4	2,71	1,45	0,48
C	2750	12200	1690	863	283	49,4
O	6900	1270	3590	1940	674	124
P	41900	9740	1500	—	299	—
Ga	24200	7100	1360	5970	2680	551
As	28600	8800	2190	1410	—	—
GaAs	26400	7950	1775	3690	—	—
Sb	6500	3360	8820	—	—	434

На рис. 2 приведены зависимости погрешности при определении галлия и фосфора в монокристалле GaP, в котором компоненты сильно отличаются по атомному номеру. Погрешности определения элементов в монокристалле фосфида галлия для большинства экспериментальных условий превышают 10 %, отн., что значительно выше, чем погрешности определения элементов в монокристалле арсенида галлия.

Сравнение зависимостей на рис. 1, 2 и значений массовых коэффициентов поглощения соответствующих аналитических линий демонстрирует, что образование углеводородной пленки загрязнения в основном влияет на процессы рассеяния и торможения электронов в пробе (поправка на атомный номер).

Проведенный авторами количественный анализ модельных образцов показал, что штатные программы количественного анализа дают систематическую погрешность при определении практически всех элементов во всем диапазоне энергий, связанную с наличием контаминационной пленки на поверхности образцов. Она становится особенно значимой при определении углерода и кислорода.

В реальных объектах углерод может содержаться как в основе анализируемого образца, так и на его поверхности, в алгоритм же программы, как правило, заложено равномерное распределение элементов в объеме анализируемого образца. При использовании программы напыления пленки для снятия локального заряда необходимо знать толщину этой пленки.

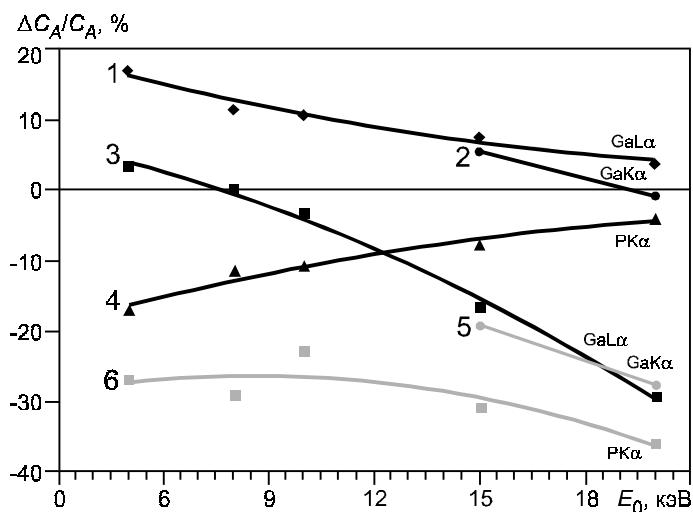


Рис. 2. Зависимость погрешности при определении галлия и фосфора в монокристалле GaP от начальной энергии электронов:

углерод отсутствует в списке определяемых элементов: измерения по линиям GaL, GaK, PK (кривые 1 – 4, соответственно). Углерод включен в список определяемых элементов: измерения по линиям GaL, PK, GaK (кривые 5, 6)

Разнообразие источников загрязнения поверхности анализируемой пробы требует разработки способа разделения в аналитическом сигнале углерода интенсивностей от разных источников. Далеко не всегда можно удалить пленку имеющимися у исследователя средствами.

Одним из вариантов разделения в аналитическом сигнале углерода интенсивностей от разных источников может быть измерение интенсивности характеристической линии углерода СК α в начальный момент времени. На рис. 3 приведена зависимость интенсивности углерода после вычитания фона (Net $_C$) от времени нахождения пробы под пучком электронов, полученная при последовательном измерении аналитических сигналов в точке на сколе монокристалла GaAs без перемещения образца при начальной энергии электронов 10 кэВ. Для повышения точности, при справедливом предположении, что контаминационная пленка образуется при нахождении пробы в камере объектов микроскопа, можно фиксировать время между измерениями. Из рис. 3 следует, что начальный участок (в данном случае 5 измерений)

можно аппроксимировать линейной функцией $Net_C = 13,178t - 0,466$ при коэффициенте корреляции $R^2 = 0,992$. Свободный член в уравнении тренда при $t = 0$ дает значение интенсивности углерода в начальный момент, когда пленка загрязнения отсутствует. Величина свободного члена свидетельствует о наличии или отсутствии углерода в анализируемом образце. Для того, чтобы определить какое значение должен иметь свободный член при отсутствии углерода, построим корреляционную зависимость между интенсивностью характеристической линии углерода после вычитания фона и отношением пика к фону. Будем считать, что когда интенсивность характеристической линии углерода Net_C меньше интенсивности фона (отношение пика к фону $P/B < 1$), углерода в анализируемом образце нет. На рис. 4 представлен корреляционный

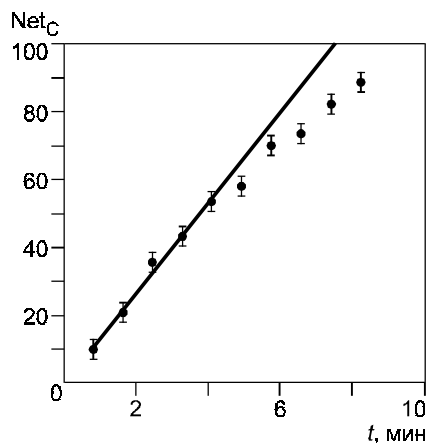


Рис. 3. Зависимость интенсивности углерода после вычитания фона Net_C от времени нахождения скола арсенида галлия под пучком электронов при начальной энергии электронов 10 кэВ:

$$Net_C = 13,178t - 0,466, R^2 = 0,9915$$

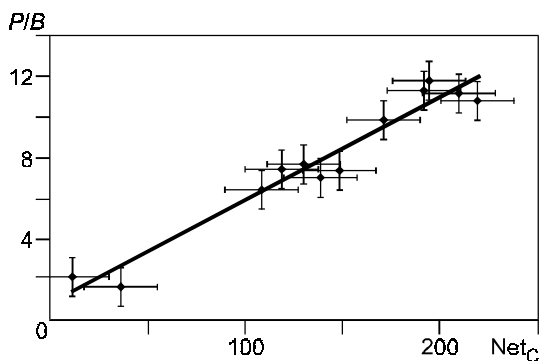


Рис. 4. Корреляция между интенсивностью характеристической линии углерода Net_C после вычитания фона отношением пика к фону P/B :

$$P/B = 0,05 Net_C + 0,9011, R^2 = 0,9462$$

график, полученный для арсенида галлия. Описав его линейной функцией $P/B = 0,05x + 0,99011$ при коэффициенте корреляции $R^2 = 0,9462$, найдем, что $P/B = 1$ при $\text{Net}_C = 1,978$.

Предложенный способ продемонстрируем на примере анализа скола и поверхности монокристалла арсенида галлия. При ускоряющем напряжении 5 кВ, не перемещая образец, не менее 5 раз измерим интенсивность аналитических линий на сколе и в нескольких точках на поверхности монокристалла. По полученным данным построим зависимости интенсивностей характеристической линии углерода от времени. На рис. 5 представлены результаты трех измерений монокристалла GaAs. Зависимость 1 получена на сколе, а 2 и 3 – на поверхности монокристалла. Из функций аппроксимации найдем свободные члены, равные 0,23, 12,47 и 2,62, соответственно. На сколе углерод не обнаружен (свободный член равен $0,23 < 1,978$), а на поверхности монокристалла он определен (свободные члены равны $12,47 > 1,978$ и $2,616 > 1,978$), следовательно, на поверхности присутствует контаминационная пленка, причем в первой точке (зависимость 2) пленка толще, чем во второй.

Таким образом, разработан способ разделения в аналитическом сигнале углерода интенсивностей от углерода, первоначально нахо-

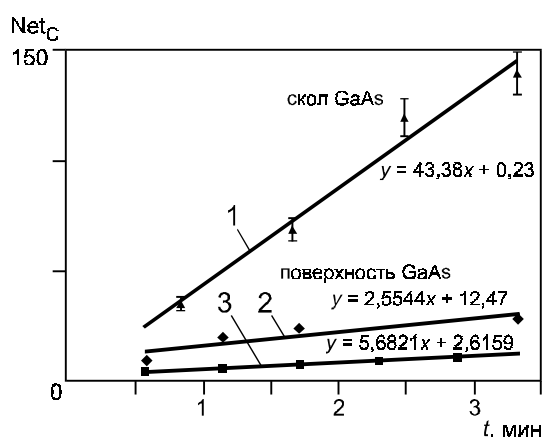


Рис. 5. Изменение интенсивности линии СК α после вычитания фона (Net_C) при анализе монокристалла GaAs от времени t :

кривые 1 – 3 – измерения на сколе и в двух разных точках на поверхности, соответственно

дящегося в анализируемом образце, и углерода углеводородной пленки, образовавшейся на поверхности пробы под воздействием электронного пучка (пленки поверхностных загрязнений). Определение углерода в образце в условиях образования на его поверхности углеводородного загрязнения, стимулированного электронами, возможно путем экстраполяции зависимости аналитического сигнала углерода от времени нахождения образца в камере растрового микроскопа или электронно-зондового микроанализатора к начальному моменту времени.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственный контракт № 16.552.11.7038) с использованием оборудования ЦКП НИЦПВ в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы».

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Hirsch P. e. a.** Contamination in a Scanning Electron. Microscope and the Influence of Specimen Cooling // Scanning. 1994. V. 16. P. 101 – 110.
2. **Жданов Г. С.** О скорости углеводородного загрязнения объектов в микронзондовых системах // Поверхность. 1983. № 1. С. 65 – 72.
3. **Жданов Гл. С., Верцнер В.Н.** // Доклады АН СССР. 1967. Т. 176. С. 1040 – 1043.
4. **Reimer L.** Transmission Electron Microscopy. Berlin: Springer, 1998.
5. **Маренков О. С., Комков Б. Г.** Таблицы полных массовых коэффициентов ослабления характеристического рентгеновского излучения. Л., 1978.

Дата принятия 26.07.2012 г.