

Wykorzystanie wtórnej emisji elektronów, spektroskopii elektronów Augera i dyfrakcji powolnych elektronów do badania składu chemicznego i doskonałości powierzchni monokryształów*

1. WSTĘP

W zastosowaniach monokryształów krzemu jako podłoży w wielu procesach technologicznych istotne znaczenie ma skład chemiczny i doskonałość struktury krystalicznej warstwy powierzchniowej takiego podłoża, o grubości rzędu nanometrów. Informacji o tak cienkiej warstwie nie dostarczają metody rentgenograficzne i mikroanaliza rentgenowska. Można ją uzyskać stosując skaningową mikroanalizę augerowską [1], jednakże urządzenia do takiej analizy są bardzo kosztowne i nierozpowszechnione w Polsce.

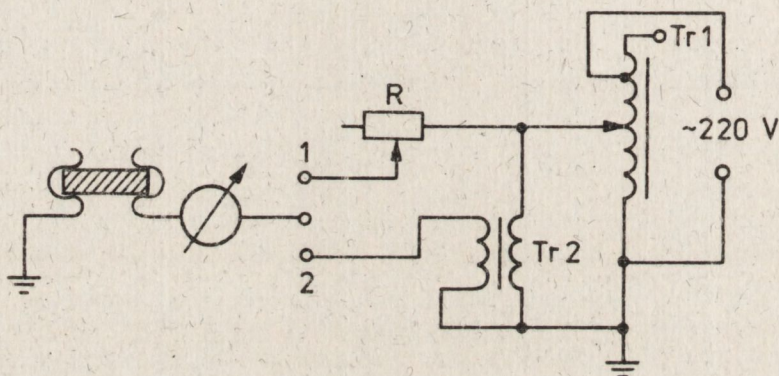
Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości zastosowania dostępnych w kraju metod analitycznych do uzyskania wspomnianych wyżej informacji dla próbek monokrystalicznego krzemu. Posłużono się rozkładem emisji wtórnej elektronów na powierzchni badanej próbki w celu wykrycia niejednorodności tej powierzchni, a w celu przeprowadzenia analizy składu chemicznego powierzchni - spektroskopią elektronów Augera (AES). Przykład podobnego zastosowania obu metod w skaningowej spektroskopii augerowskiej znaleźć można w pracy [2]. W celu wzbudzenia emisji wtórnej i emisji elektronów Augera użyto tej samej wiązki elektronów, co pozwoliło na łatwe powiązanie wyników uzyskanych obiema metodami. W celu określenia struktury krystalicznej powierzchni próbek zastosowano dyfrakcję powolnych elektronów (LEED).

* Praca została wykonana na zlecenie Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w ramach problemu PR3-06, zlec. nr EK-9/573/8094/79.

2. UKŁAD POMIAROWY I METODYKA BADAŃ

Badania były przeprowadzone w metalowej kamerze LEED-AES. Do obróbki powierzchni próbek stosowano wygrzewanie w ultrawysokiej próżni ($p = 10^{-10}$ – 10^{-8} hPa), trawienie jonowe wiązką jonów potasu i wygrzewanie w atmosferze tlenu ($p_{O_2} = 10^{-6}$ – 10^{-4} hPa).

Próbka była zamocowana w uchwytych z tantalu i grzana oporowo. Schemat układu grzania próbki jest pokazany na rys. 1. W położeniu "1" przełącznika rozpoczynano grzanie kryształu przykładając napięcie $U \approx 100$ V z autotransformatora Tr₁ przez opór zabezpieczający R. Po rozgrzaniu kryształu do temperatury wiśniowego żaru przełączano przełącznik w położenie "2" i grzano kryształ za pomocą transformatora żarzeniowego Tr₂. Temperaturę kryształu mierzono pirometrem optycznym.



Rys. 1. Układ grzania próbki

Jony potasu do trawienia jonowego uzyskiwano ze źródła zeolitowego, składającego się z grzanej prądem platynowej tasiemki i osadzonej na tej tasiemce pereżki ze stopionego syntetycznego zeolitu KX.

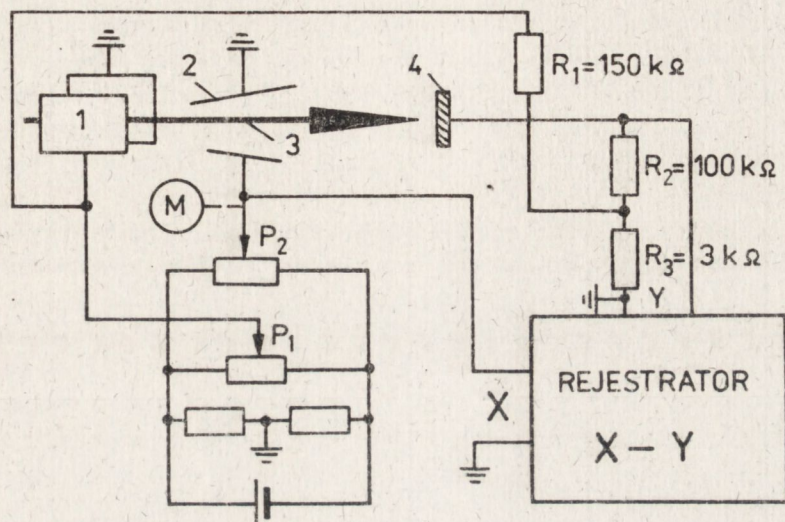
W celu wygrzania kryształu w atmosferze tlenu napszczano do kamery spektralnie czysty tlen przez zawór dozujący MD-6 produkcji "Vacuum Generators". Na czas wygrzewania w tlenie wyłączono pompę jonową kamery LEED-AES i ustalano statyczne ciśnienie tlenu.

W celu zbadania składu chemicznego powierzchni posługiwano się spektroskopią elektronów Augera. Wiązka sondująca miała średnicę około 0,3 mm i natężenie równie kilku mikroamperom, zaś energia elektronów wynosiła 1700 eV.

Spektrometr augerowski wykorzystywał filtr energii z polem hamującym, złożony z trzech koncentrycznych siatek sferycznych.

W torze zasilania optyki elektronowej spektrometru i w torze detekcji sygnału wykorzystano krajowe zasilacze i mierniki.

W celu szybkiego wykrycia niejednorodności na badanej powierzchni zastosowano przemieszczanie tej powierzchni wiązką sondującą spektrometru augerowskiego z jednoczesnym pomiarem i rejestracją prądu próbki. Schemat zastosowanego układu pomiarowego jest pokazany na rys. 2. Druga para płytek odchylających wyrzutni elektronów była zasilana napięciem z wieloobrotowego potencjometru P_2 obracanego silnikiem M .



Rys. 2. Schemat układu pomiarowego do rejestracji mapy wtórnoemisyjnej

1 - pierwsza para płytek odchylających wyrzutni elektronów, 2 - druga para płytek odchylających, 3 - wiązka elektronów, 4 - badana próbka, M - silnik obracający potencjometr P_2

Napięcie między tymi płytkami było podawane na wejście X rejestratora $X-Y$. Na wejście Y tego rejestratora było podawane napięcie powstające na opornikach R_2 , R_3 wskutek przepływu przez nie prądu próbki oraz dodatkowe napięcie powstające na oporniku R_3 wskutek dołączenia go poprzez opornik R_1 do pierwszej pary płytek odchylających. Dzięki temu, przy ustalonym napięciu pierwszych płytek odchylających, na rejestratorze otrzymywało się zależność natężenia prądu próbki od położenia wiązki na kryształ, przy przemieszczaniu próbki tą wiązką wzdłuż pewnej prostej na jej powierzchni. Zmiana tego napięcia przemieszczała wiązkę w kierunku prostopadłym do kierunku przemieszczania i jednocześnie przemieszczała pisak rejestratora.

W ten sposób można było otrzymać rodzinę krzywych $I = f(x)$ dla kolejnych prostych przemieszczania, pokrywających całą badaną powierzchnię (pełnego rodzaju mapę powierzchni). Taka mapa jest pokazana na rys. 5.

Obecność niejednorodności powierzchni zaznacza się w kształcie pokazanych na tym rysunku krzywych, poprzez występowanie na nich wybrzuszeń i wgłębień. Oczywiście zaznaczają się w ten sposób tylko niejednorodności zmieniające współczynnik emisji wtórnej elektronów.

Pokazana na rys. 5 rodzina krzywych może być zarejestrowana w ciągu kilkunastu minut. Dzięki użyciu do jej otrzymania wiązki sondującej spektrometru augerowskiego można następnie dokonywać analizy augerowskiej wybranych fragmentów badanej powierzchni, a szczególnie miejsc wykazujących niejednorodność.

Struktura krystaliczna powierzchni próbek była określana metodą dyfrakcji powolnych elektronów. Używano w tym celu tej samej co w spektrometrze augerowskim optyki elektronowej i wyrzutni elektronów, zmieniając tylko odpowiednio ich reżim pracy. Średnica wiązki analizującej wynosiła w tym przypadku 1-3 mm, w zależności od stosowanej energii elektronów.

Podczas obróbki próbki w ultrawysokiej próżni ciśnienie wynosiło około 10^{-8} hPa (jeśli pracowała tylko pompa jonowo-sorpcyjna PZK 100) lub kilka razy 10^{-10} hPa (jeśli włączono chłodzoną ciekłym azotem pompę sublimacyjną). Każdą z badanych próbek poddano najpierw procesowi czyszczenia przez wygrzewanie w ultrawysokiej próżni i przez bombardowanie jonami potasu. Śledzono przy tym zmiany w "mapie wtórnoemisyjnej", w chemicznym składzie powierzchni i w jakości obrazów LEED. Po uzyskaniu czystej i wygładzonej powierzchni próbki były wygrzewane w atmosferze tlenu.

Śledzono przebieg i jednorodność utleniania. Po utlenieniu powierzchni próbek była stopniowo czyszczona grzaniem lub bombardowaniem jonami potasu.

W taki sposób utlenienie próbki stawało się sposobem lokalizacji niejednorodności próbek, odsłanianych w procesie czyszczenia powierzchni.

3. WYNIKI POMIARÓW

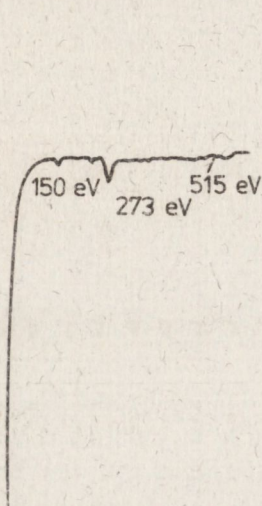
3.1. Uwagi ogólne

Przedmiotem badań były trzy próbki mające postać cienkich płytek wyciętych z monokryształu krzemu w ten sposób, że ich powierzchnia była równoległa do ściany (111). Badania próbki nr 0 miały charakter rozpoznawczy. Ich celem było ustalenie metodyki badań. Próbki nr 1 i 2 były wycięte z płytek wyjściowych w sposób umożliwiający ustalenie ich miejsca w tych płytkach i, w konsekwencji, umiejscowienie na płytkach wyjściowych znalezionych niejednorodności.

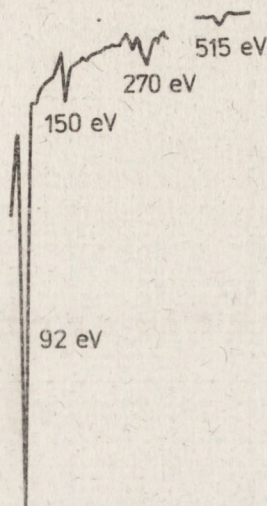
Ponieważ wyniki uzyskane dla próbki 2 były podobne do otrzymanych dla próbki 1, pominięto je w niniejszej pracy ograniczając się do szczegółowego przedstawienia wyników otrzymanych dla próbek nr 0 i 1.

3.2. Próbkę nr 0

Pierwsze widmo AES uzyskane po grzaniu całej kamery do 250°C jest pokazane na rys. 3, w trakcie pompowania. Występują tu tylko piki węgla (273 eV) i siarki (150 eV). Nie ma natomiast piku krzemu (92 eV) ani piku krzemu związanego w SiO₂ (78 eV). Grzanie próbki do temperatury wiśniowego żaru nie prowadziło do pojawienia się w widmie AES pików krzemu. Piki te pojawiły się po bombardowaniu gorącej próbki jonami potasu (rys. 4).



Rys. 3. Widmo AES dla surowej próbki nr 0

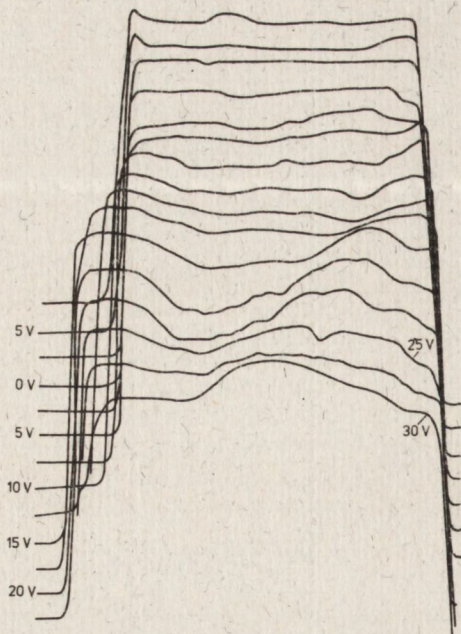


Rys. 4. Widmo AES dla próbki nr 0 po czyszczeniu grzaniem i bombardowaniem jonami potasu

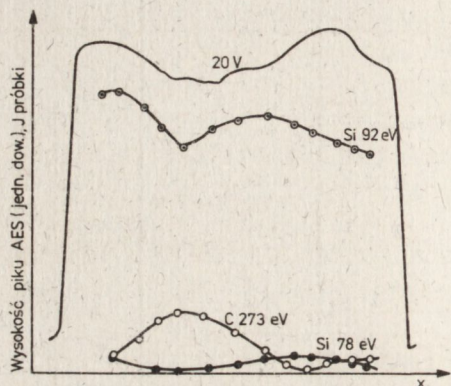
Po kilkudziesięciu minutach bombardowania jonami K⁺ otrzymano widmo AES, w którym jedynym liczącym się zanieczyszczeniem pozostawał węgiel.

Dalsze bombardowanie prowadziło do zaniku piku węgla, jednak pojawiał się on znowu wskutek adsorpcji z atmosfery gazów reaktywujących. W późniejszych pomiarach, po poprawieniu warunków próżniowych, otrzymano widma AES, w których nie występowały żadne piki poza pikami krzemu.

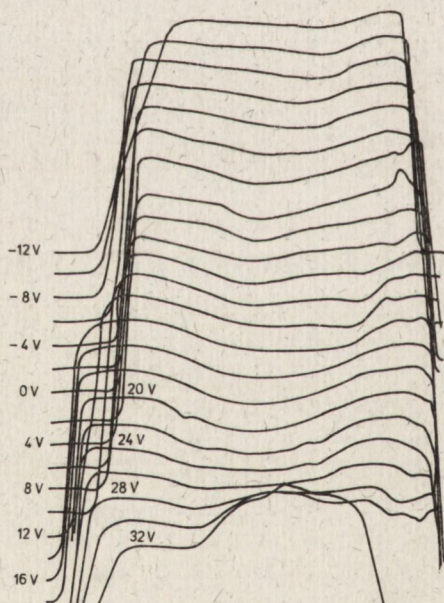
Po obróbce powierzchni sposobem powyżej opisanym otrzymano mapę wtórnoemisyjną pokazaną na rys. 5. Przy poszczególnych krzywych tej mapy podano odpowiadające im napięcia przyłożone do pierwszej pary płytek odchylających (rys. 2). Na krzywych w dolnej części mapy występują wyraźne wybrzuszenia układające się w linię biegnącą prawie pionowo. Profile wysokości pików C_{273 eV}, Si_{92 eV} i Si_{78 eV} wzdłuż krzywej "20 V" są pokazane na rys. 6. Widać tam, że istnieje korelacja między kształtem tej krzywej i przytoczonymi profilami. Mianowicie, w miejscu odpowiadającym wgłębieniu krzywej jest najwięcej węgla (minimum wysokości piku Si_{92 eV} w tym miejscu wynika z przykrywania krzemu węglem). Następnie próbka była dalej czyszczona bombardowaniem jonami potasu i jednocześnie grzana do coraz wyższych temperatur.



Rys. 5. Mapa wtórnoemisyjna próbki nr 0 po częściowym oczyszczeniu jej powierzchni



Rys. 6. Jedna z linii mapy z rys. 5 i profile wysokości pików AES węgla i krzemu otrzymane dla tej linii



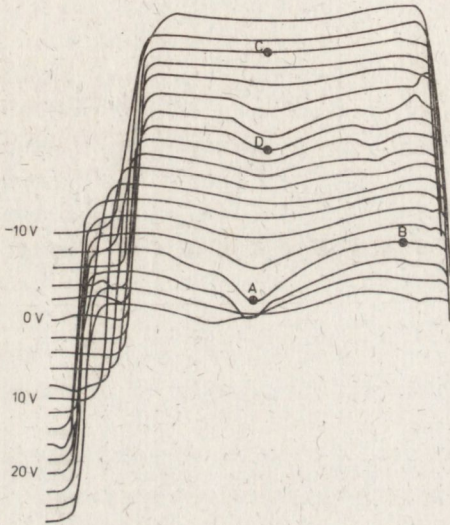
Rys. 7. Mapa wtórnoemisyjna próbki nr 0 otrzymana po dalszym czyszczeniu próbki

Po grzaniu do ok. 1100°C otrzymano mapę wtórnoemisyjną pokazaną na rys. 7. Krzywe tej mapy charakteryzują się brakiem małych, ostrych niejednorodności. Można jednak wyróżnić na niej co najmniej dwie prawie pionowe linie wybrzuszeń. Analiza augerowska nie wykazuje w tym

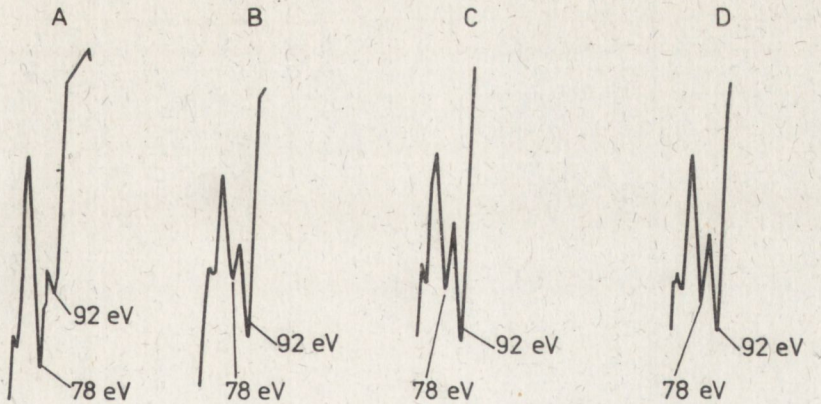
stadium obróbki powierzchni żadnych zanieczyszczeń na powierzchni.

Obrazy LEED ze słabymi plamkami wysokim tłem obserwowano już na takim etapie formowania powierzchni, gdy w widmie AES był jeszcze znaczny pik węgla. Zauważono jednak, że tylko część powierzchni dawała obraz LEED-owski i był to obraz odpowiadający strukturze $p(1 \times 1)$. Przy grzaniu do coraz wyższych temperatur rosła część powierzchni dająca obraz i w końcu obraz otrzymywano od całej powierzchni.

Po opisanym wyżej procesie czyszczenia próbkę poddano utlenianiu. Utlenianie prowadzono przy ciśnieniu $p = 6 \times 10^{-4}$ hPa i przy temperaturze próbki $T = 600^\circ\text{C}$. Po kilkudziesięciu minutach takiego utleniania



Rys. 8. Mapa wtórnoemisyjna próbki nr 0 po utlenianiu powierzchni



Rys. 9. Pik AES krzemu dla poszczególnych punktów powierzchni próbki zaznaczonych literami A, B, C i D na rys. 8

otrzymano mapę wtórnoemisyjną pokazaną na rys. 8. Piki krzemu w widmie AES dla punktów A, B, C i D na tym rysunku pokazano na rys. 9. Widać, że utlenienie jest najsilniejsze tam, gdzie na krzywych na mapie wtórnoemisyjnej występuje największe wgłębienie i że istnieje jakościowa korelacja między głębokością wgłębienia i stopniem utlenienia.

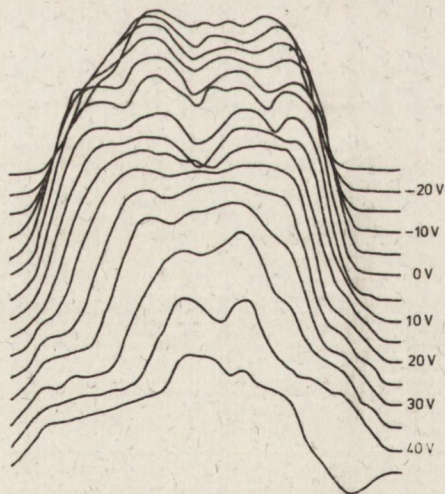
3.3. Próbka nr 1

W pierwszym widmie AES (po grzaniu próbki wraz z całą kamerą do 250°C) obecność krzemu manifestuje się obecnością pików $\text{Si}_{78\text{ eV}}$. Jest też niewielki pik $\text{C}_{273\text{ eV}}$ i duży $\text{O}_{515\text{ eV}}$. Oznacza to, że wyjściowa powierzchnia próbki była silnie utleniona. Mapa wtórnoemisyjna jest dość gładka.

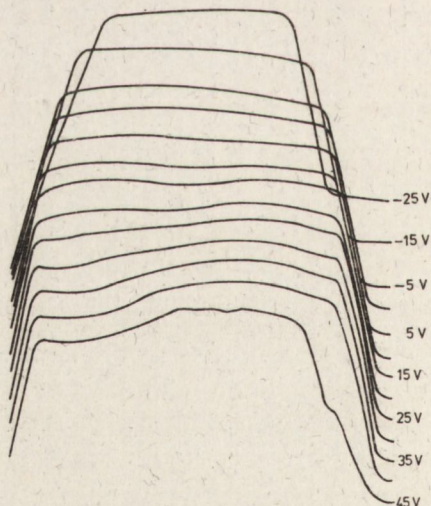
Próbka nr 1 była stosunkowo duża i wiązka analizująca nie mogła być skierowana poza granice próbki. Z tego względu obszar analizowany ma tutaj kształt elipsy, a na brzegach tego obszaru prąd nie spada tak gwałtownie, jak to miało miejsce w przypadku próbki nr 0, ponieważ przy odchyłaniu wiązki jest ona stopniowo przechwytywana przez elektrodę kolimującą wyrzutni elektronów. Należy jednak podkreślić, że średnica wiązki na próbce wynosiła 0,3 mm, tak samo jak dla próbki nr 0.

Powierzchnia próbki została oczyszczona przez kilkuminutowe bombardowanie zimnej próbki jonami potasu, a następnie grzanie do temperatury ok. 600°C .

Na pewnym etapie czyszczenia wystąpiło pofałdowanie mapy wtórnoemisyjnej (rys. 10). Dalsze czyszczenie ponownie wygładziło mapę (rys. 11), zaś widmo AES wskazywało na to, że badana powierzchnia jest



Rys. 10. Mapa wtórnoemisyjna próbki nr 1 po częściowym oczyszczeniu jej powierzchni



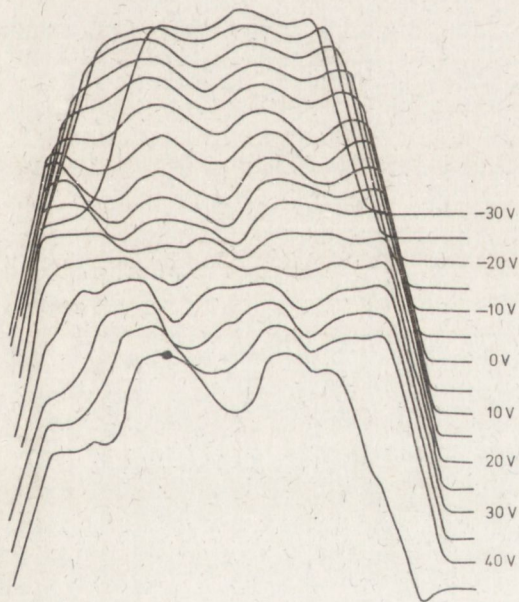
Rys. 11. Mapa wtórnoemisyjna próbki nr 1 po zakończeniu czyszczenia

czysta. Obserwowano też podczas grzania do coraz wyższych temperatur stopniową poprawę jakości obrazów LEED.

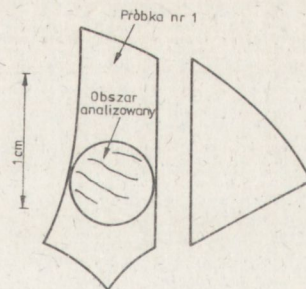
Przy energiach elektronów wynoszących ok. 50 eV i ok. 100 eV obserwowano dobre obrazy LEED odpowiadające strukturze p (1x1), natomiast między 70 i 80 eV obraz był bogatszy, ale jego jakość była znacznie gorsza. Można jednak przypuszczać, że obraz ten odpowiadał słabo wykształconej strukturze (7x7).

Proces utleniania prowadzono przy ciśnieniu $p_{O_2} = 1 \times 10^{-4}$ hPa i przy $T = 600^\circ\text{C}$. Nie zauważono zmian w gładkości mapy wtórnoemisyjnej w procesie utleniania, chociaż doprowadzono utlenianie do etapu, w którym pik Si_{78} eV był 20 razy większy od pik Si_{92} eV. Natomiast podczas czyszczenia utlenionej powierzchni bombardowaniem jonami potasu z jednoczesnym grzaniem próbki do $T = 600^\circ\text{C}$ zaobserwowano stadium, w którym wystąpiło pofałdowanie mapy wtórnoemisyjnej (rys. 12).

Sposób wycięcia próbki nr 1 z monokryształu jest pokazany na rys. 13. Na rysunku zaznaczono również przebieg linii pofałdowań wykrytych na mapie wtórnoemisyjnej pokazanej na rys. 12. Widać tutaj, że linie te biegą wzdłuż koncentrycznych kół.



Rys. 12. Mapa wtórnoemisyjna próbki nr 1 na pewnym etapie utleniania powierzchni



Rys. 13. Sposób wycięcia próbki nr 1 z wyjściowego krążka krzemowego. Zaznaczono linie pofałdowań map wtórnoemisyjnych.

Należy w tym miejscu podkreślić, że w odróżnieniu od próbki nr 0, mapa wtórnoemisyjna powierzchni czystej była zawsze gładka, zaś pofałdowania mapy występowały tylko na pewnym etapie czyszczenia powierzchni utlenionej.

4. WNIOSKI

Przeprowadzone badania wykazały, że badane próbki nie zawierają makroskopowych skupisk zanieczyszczeń. Wynika to z faktu, że mapy wtórnoemisyjne powierzchni czystych, otrzymanych przez rozpylenie jonowe, były gładkie. Ważność powyższego stwierdzenia jest oczywiście ograniczona czułością zastosowanych metod.

W badanych próbkach wykryto obszary niejednorodności, układające się wzdłuż równoległych do siebie linii. Natura tych niejednorodności nie została określona. Można jednak przypuszczać, że są to obszary większego zdeformowania struktury krystalicznej. Za takim poglądem przemawia fakt, że w obszarach tych utlenienie następowało łatwiej, a czyszczenie tych obszarów z tlenu trwało dłużej, niż czyszczenie obszarów jednorodnych.

Należy tu zwrócić uwagę na zalety zastosowanej metody zdejmowania map wtórnoemisyjnych. Pozwoliła ona wykrywać niejednorodności tam, gdzie spektroskopia elektronów Augera i dyfrakcja powolnych elektronów już nie wykazywały niejednorodności.

Sz szczególnie korzystne jest połączenie wszystkich trzech stosowanych metod.

(Tekst dostarczono 1986.10.16.)

LITERATURA

1. C.C. Chang w: "Characterization of Solid Surfaces" by P.F. Kane and G.P. Larrabe, Part I: "Chemical Characterisation", Plenum, New York 1974.
2. A. Joshi, L.E. Davis, P.W. Palmberg w: "Methods of Surface Analysis", ed. A.W. Czanderna, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York 1975.