

УДК 004.85

И. А. Косско¹, В. Д. Курочкин¹, В. Г. Кравец², А. А. Крючин²

¹Институт проблем материаловедения НАН Украины

ул. Кржижановского, 3, 03142 Киев, Украина

²Институт проблем регистрации информации НАН Украины,

ул. Н. Шпака, 2, 03113 Киев, Украина

kossko@materials.kiev.ua; vasy_l_kravets@yahoo.com; kryuchin@ipri.kiev.ua

Аналитические методы исследований тонкопленочных и наноструктурных материалов, используемых для оптической записи. Часть 1

Рассмотрены аналитические методы, используемые для решения задач оптического тонкопленочного и наноструктурного материаловедения. Рассмотрены примеры применения наиболее распространенных и информативных методов анализа. Для наиболее часто используемых методов приведены основные артефакты анализа и методы их устранения или учета при анализе результатов.

Ключевые слова: материалы для оптической записи информации, аналитические методы исследования, наночастицы, артефакты анализа.

Введение. Классификация методов анализа поверхности носителей информации

Исследование неорганических материалов, используемых в качестве сред оптических носителей информации, безусловно, требует использования целого комплекса аналитических методов, который должен использоваться для исследования химического состава и структуры на каждом этапе подготовки образцов и изделий, а также входного контроля исходных материалов. Информативность при использовании различных методов анализа определяется правильно построенной методической работой, когда используемые методы являются взаимодополняющими.

При выборе методов анализа весьма удобной и полезной для исследователя–аналитика представляется общая классификация методов анализа открытой поверхности, составленная национальным бюро стандартов США [23], и представленная в табл. 1 с расшифровкой и переводом в табл. 2.

Таблица 1. Классификация методов анализа открытой поверхности

| Взаимодействующие частицы и поля | Регистрируемые частицы | | | | | |
|----------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------|----------------------------|-------|-------------|
| | Фотон | Электрон | Нейтральный атом | Ион | Фонон | Э/м поле |
| Фотон | ATR, NMR, ELL, SRS, ESR, XRD, EXAFS, IRS, IS, MOSS | PEM, XEM, PES, XES, SEE, XPS, UPS | LMP, PD, | LMP, PD | | |
| Электрон | APS, BIS, CL, CIS, EM, SXAPS, SXES | AEAPS, LEED, AEM, SEE, AES, RHEED, DAPS, SEM, EELS, SLEEP, HEED, STEM, IS, TEM | ESDN, SDMM | ESDI | | |
| Нейтральный атом | NIRS | SEE | MBRS, MBSS | ADS | | |
| Ион | GDOS, IIRS, IIXS | IMXA, INS, SEE | ISD, SDMM | GDMS, IMMA, ISD, ISS, RBS, | | |
| Фонон | ES, TL | TE | FD | SI | ASW | |
| Э/м поле | EL | FEES, FEM, ITS | FDM, FDS | FIM, EIM-APS, FIS | | CPD, MS, SC |

Таблица 2. Перевод полного наименования сокращений, помещенных в табл. 1

| Сокращение | Наименование методов |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| AEAPS | Оже-спектроскопия с внешним потенциалом |
| AEM | Оже-электронная микроскопия |
| AES | Оже-электронная спектроскопия |
| APS | Спектроскопия потенциалов появления |
| ASW | Акустическая спектроскопия поверхности |
| ATR | Абсорбционная спектроскопия полного отражения |
| BIS | Изохромат спектроскопия полного отражения |
| CIS | Характеристическая изохромат спектроскопия |
| CL | Катодолуминесценция |
| COL | Калориметрия: инфракрасная, видимая, ультрафиолетовая, рентгеновская, и гамма-спектроскопия |
| CPD | Контактная разность потенциалов (измерение работы выхода) |
| DAPS | Спектроскопия потенциалов исчезновения |
| ADS | Измерение теплоты адсорбции |
| EELS | Спектроскопия потерь энергии электрона |
| EL | Электролюминесценция |
| ELL | Измерение поляризации |

| | |
|--------|--------------------------------------------------------|
| EM | Электронный микрозонд |
| ES | Эмиссионная спектроскопия |
| ESDI | Электронно-стимулированная десорбция |
| ESDN | Десорбция возбужденных электронов нейтральными атомами |
| ESR | Электронный спиновый резонанс |
| EXAFS | Тонкая структура поглощения рентгеновских лучей |
| FD | Импульсная десорбция |
| FDM | Автоэлектронная десорбционная спектроскопия |
| FEES | Автоэлектронная эмиссионная спектроскопия |
| FEM | Автоэлектронная микроскопия |
| FIM | Автоионный микроскоп |
| FIMAPS | Атомный зонд |
| FIS | Автоионная спектроскопия |
| GDMS | Масс-спектрометрия тлеющего разряда |
| GDOS | Оптическая спектроскопия тлеющего разряда |
| HEED | Дифракция электронов высоких энергий |
| HRS | Ионно-радиационная спектроскопия |
| HXS | Рентгеновская спектроскопия, индуцированная ионами |
| IMMA | Масс-спектральный ионный микрозонд |
| IMXA | Ионный рентгеновский микрозонд |
| INS | Ионно-нейтрализационная спектроскопия |
| IRS | Спектроскопия внутреннего отражения |
| IS | Ионизационная спектроскопия |
| ISD | Ионно-стимулированная десорбция |
| ISS | Спектроскопия рассеянных ионов |
| ITS | Спектроскопия неупругого туннельного перехода |
| LEED | Дифракция электронов низких энергий |
| LMP | Лазерный микрозонд |
| LS | Рассеяние света |
| MBRS | Реактивное рассеяние молекулярного пучка |
| MBSS | Поверхностное рассеяние молекулярного пучка |
| MOSR | Мессбауэровская спектроскопия |
| MS | Магнитное насыщение |
| NIRS | Спектроскопия нейтрального импульсного излучения |
| NMR | Ядерный магнитный резонанс |
| PD | Фотодесорбция |
| PEM | Фотоэлектронная микроскопия |
| PES | Фотоэлектронная спектроскопия |
| RBS | Спектроскопия обратного резерфордского рассеяния |
| RHEED | Дифракция электронов высоких энергий |
| SC | Поверхностная емкость |
| SDMM | Сканирующая микроскопия десорбции молекул |
| SEE | Эмиссия вторичных электронов |

| | |
|-------|------------------------------------------------------|
| SEM | Сканирующая электронная микроскопия |
| SI | Поверхностная ионизация |
| SIIMS | Масс-спектральная микроскопия |
| SIMS | Масс-спектрометрия вторичных ионов |
| SLEEP | Сканирующий электронный зонд низких энергий |
| SRS | Спектроскопия поверхностного отражения |
| STEM | Просвечивающая растровая электронная микроскопия |
| SXAPS | Спектроскопия мягких рентгеновских лучей |
| SXES | Эмиссионная спектроскопия мягких рентгеновских лучей |
| TE | Термоионная эмиссия |
| TEM | Просвечивающая электронная микроскопия |
| TL | Термолюминесценция |
| UPS | Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия |
| XEM | Экзоэлектронная микроскопия |
| XES | Экзоэлектронная спектроскопия |
| XPS | Фотоэлектронная рентгеновская спектроскопия |
| XRD | Дифракция рентгеновских лучей |

Аналитическое оборудование выпускается лишь для части представленных в табл. 1 методов анализа. Остальные методы реализованы в лабораторных установках. Информативность каждого метода зависит не только от его теоретических преимуществ, но и от накопленного опыта использования данного метода и соответствующих справочных данных.

Наиболее часто используемые методы анализа материалов, применяемых для оптической записи. Специфика применения

В оптическом материаловедении наиболее часто используются методы оптической микроскопии, эллипсометрия, Рамановская спектроскопия, микрорентгеноспектральный анализ, ультрафиолетовая и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия методы дифракции электронов высоких и низких энергий и рентгеновских лучей, растровая и просвечивающая электронная, масс-спектрометрия с различным типом возбуждения ионов и оже-электронная спектроскопия. Перечисленные методы позволяют получить информацию от одного или нескольких атомных слоев до глубины порядка 10 мкм. Эллипсометрия основана на изменении ориентации эллиптически поляризованного света в результате прохождения лучей сквозь прозрачную пленку, отражения от подложки и возвращения в анализатор. Поэтому она используется для измерения толщины пленки и ее оптических свойств, таких как, например, коэффициент отражения. Оптические свойства часто используют для определения состава пленки. Рамановская спектроскопия основана на неупругом отражении лазерного луча и дает некоторую информацию о составе молекул. Хотя разрешение этих двух методов невелико, они просты и удобны в эксплуатации. Электронная микроскопия вместо лучей света ($L = 0,50$ мкм) использует поток ускоренных электронов (эффективная длина волны L составляет $\sim 0,005$ нм), поэтому электронный микроскоп имеет разрешающую спо-

способность в 10000 раз большую, чем оптический (разрешение определяется соотношением $2\lambda/L$, где A — апертура). Применение ультрафиолетового излучения с длиной волны 0,21 мкм в 2,5 раза повышает разрешающую способность оптического микроскопа, однако, здесь есть ряд побочных аспектов, ограничивающих применение данного микроскопа. Весьма удобным оказывается применение просвечивающей электронной микроскопии, когда исследуется реплика «с извлечением». Фактически в режиме «на просвет» исследуется оторванная от подложки нанесенная пленка с формированием дифракционной картины, дающей обширную информацию о структуре и химическом составе пленки. Рентгеновскую интерференционную картину формируют слои толщиной 1–100 мкм. Меньшие значения достигаются с помощью метода скользящего пучка рентгеновских лучей. Электронная дифракция, в отличие от рентгеновских методов, является поверхностно-чувствительным методом. Она позволяет эффективно изучать процессы окисления, аморфизации, текстурирования и т.д. За этапом получения электронограммы, однако, следует весьма трудоемкий этап обработки данных, занимающий значительное время. Методы дифракции быстрых и медленных электронов нашли широкое применение как самостоятельные методы, так и в комбинации с другими, например, с Оже-электронной спектроскопией.

Выбор аналитических методов для решения физико-материаловедческих проблем, таких как синтез тонких пленок необходимого состава и структуры, переходных слоев и границ раздела, естественно, определялись вопросами, на которые необходимо было ответить. В оптическом материаловедении нужно, прежде всего, определить химический состав исходных веществ и полученных из них различными методами тонких пленок, а также получить распределение химических элементов по глубине и провести структурные исследования, в том числе в локальных областях, для изучения структурно-физических процессов (например, процессов фазовых превращений).

Для решения поставленных задач необходимо использовать комплекс доступного аналитического оборудования. Наиболее информативными методами являются методы лазерной и вторичной ионной масс-спектрометрии (МС) с различными способами ионизации первичных ионов, локальная Оже-электронная спектроскопия (ОЭС) с возможностью послойного профилирования, микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) с использованием энергодисперсионного и волновых детекторов, рентгенофлуоресцентный анализ и рентгеноструктурный метод, а также просвечивающая электронная микроскопия. Использование даже столь малого набора методов анализа позволяет решить большинство поставленных задач. Однако, в этом случае, аналитическое оборудование, в частности, система обработки получаемых данных, должна была «впитать» в себя новейшие достижения разработчиков данного оборудования или научных центров, которые специально занимались методическими разработками в этой области. (Фирмы-производители аналитического оборудования, как правило, используют научные лаборатории для этих целей).

Важное место среди методов диагностики химического состояния поверхности занял метод Оже-электронной спектроскопии. Это, с одной стороны, связано с постоянным стремлением разработчиков уменьшить толщину функционального

слоя в пленках, где ОЭС и масс-спектрометрия незаменимы, с другой, универсальностью ОЭС. Оже-спектры позволяют исследовать химический состав поверхностного и приповерхностных слоев. Во многих случаях ОЭС дает сведения о химической связи элементов на поверхности. Использование ионной пушки позволяет осуществить послойный анализ, изучать тонкие переходные слои и границы раздела [2–11, 18–21].

Особо важным при проведении исследований с помощью указанных методов является учет или устранение артефактов анализа. К числу таких артефактов, например, относится ионно-стимулированная генерация Оже-электронов в ОЭС, явление наложения масс в МС за счет кластерообразования, зарядка поверхности, явление электронно-стимулированной сорбции, разложение соединений под воздействием электронного зонда для МРСА и ОЭС. Учет или устранение большинства артефактов возможен, а успех работы напрямую зависит от опыта исследователя и правильно построенной методической работы.

Материалы, применяемые для оптической записи

Материаловедение оптической записи информации определяется выбранными физическими принципами записи информации: везикулярной, аблятивной записью — основанных на изменении профиля, образовании пузырьков или выжигании отверстий; записью на фазовых переходах — сплавлении двухслойных структур; записью на сегрегационных эффектах; магнитооптической записью; записью на разнице молярных объемов; записью на текстурированных слоях; на переходах кристаллическое – аморфное состояние и других физических принципах и технических приемах. В настоящее время появилась перспектива записи на фуллеренах в, так называемых, «квантовых точках». Каждому физическому принципу записи соответствует «набор» химических элементов и соединений, которые и реализовывают данный способ записи.

Объектами исследования служат следующие материалы: традиционные полупроводники — халькогенидные стекла и подложки (As–Se–Te, Ge–Sb–Se–Te, Ge–As–Se–Te, As–S, As–S–Se, As–S–Se–Ag(Cu) и др.); исходные материалы для получения пленок и многослойных систем, изготавливаемых из химически чистых металлов (Al, Zn, Bi, Mn, In, Ga и т.д. для первого слоя; Se, Bi, As и т.д. для второго слоя, в случае сплавления металлов при записи пиков и т.д.); регистрирующие среды с локальным образованием интерметаллических соединений и сплавов (Pd–Si, SiPt, Rh–Si, Co–Si, V–Si, Zr–Si, Nb–Si и т.д.) [25]; металлоксиды в качестве регистрирующих слоев (LiNbO₃, Te–O); гальванически выращенные металлические матрицы и покрытия (Ni, Ag, Au и т.д.); керамические подложки и стекла (Al₂O₃, SiC, AlN, стеклоуглерод и т.д.); кремниевые фуллерены в пористом кремнии; конструкционные материалы реактора, в котором проходит гальванический процесс роста матриц, и другие.

Важным при исследованиях с помощью аналитических методов является обеспечение чистоты воздуха в лаборатории — уменьшение взвешенных пылевых частиц, а также уменьшение влажности воздуха. Первое обеспечивается отсутствием сквозняков, влажной протиркой приборов, оснастки и пола в помещении;

второе — комбинацией кондиционирования и нагрева лаборатории, то есть общепринятым нормам «чистой» гермозоны.

Для эталонирования элементного состава исходных материалов лучше всего использовать высокочувствительный метод масс-спектрометрии [25–27]. Этот метод может быть и локальным, и интегральным. МС обеспечивает достаточную чувствительность практически для всех химических элементов. Спектрометры, как правило, обладают диапазоном анализируемых масс $1 \div 250$, его разрешение по массам $M/\Delta M$ на 50 % высоты масс-пика Cu составляет более 7000. В качестве примера в табл. 3 приведен количественный анализ никелевых матриц, проведенных с помощью масс-спектрометра VG-9000 (VG Elemental) с тлеющим разрядом как источником ионов.

Таблица 3. Количественный анализ никелевых матриц
1 ppm = 10^{-4} масс. %, 1 ppb = 10^{-7} масс. %, 1 ppt = 10^{-10} масс. %

| | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| Li ppt << 501,570 | Zn ppm 496,830 | Gd ppb << 1,504 |
| Be ppt << 282,370 | Zn ppm 475,220 | Tb ppt < 627,010 |
| B ppb 31,151 | Ga ppb < 54,110 | Dy ppt << 644,030 |
| Na ppb 265,920 | Ge ppb < 175,490 | Ho ppt << 251,090 |
| Mg ppb 11,224 | Ga ppb < 17,949 | Er ppt << 723,440 |
| Al ppb 198,000 | Ge ppb < 100,640 | Tm ppt < 537,440 |
| Si ppb < 36,376 | As ppb < 31,128 | Yb ppb < 2,621 |
| P ppb < 5,282 | Se ppb < 53,253 | Lu ppt < 422,140 |
| S ppm 18,261 | Sr ppb < 1,371 | Hf ppb < 4,206 |
| Cl ppb 652,980 | Y ppb < 1,196 | W ppb 20,961 |
| Cl ppb < 103,630 | Ag ppm 2,025 | Re ppb 1,680 |
| Ca ppb < 342,710 | Cd ppb 182,510 | Ir ppt << 987,440 |
| Sc ppt << 108,330 | In ppb < 25,312 | Os ppt < 434,650 |
| Ti ppb 14,427 | Sn ppb < 49,734 | Pt pb < 2,152 |
| V ppb 23,570 | Sb ppb < 3,672 | Au ppb < 2,537 |
| Cr ppb < 6,797 | Te ppb < 44,175 | Hg ppb << 7,256 |
| Mn ppb 17,654 | Eu ppt << 489,340 | Tl ppb < 1,269 |
| Fe ppb 542,280 | I ppt 829,070 | Pb ppb 745,920 |
| Co ppb < 74,932 | Ba ppb 12,203 | Bi ppb < 2,048 |
| Ni % 99,947 | La ppt 435,680 | Th ppt < 317,250 |
| Cu ppb < 64,178 | Ce ppt 610,700 | U ppt << 310,690 |
| Ru ppb < 45,286 | Pr ppt < 488,860 | Zr ppb 780,180 |
| Rh ppb < 3,580 | Nd ppb < 2,108 | Nb ppb < 2,453 |
| Pd ppb < 11,604 | Sm ppt << 931,820 | Mo ppb 326,590 |
| Eu ppt << 489,340 | | |

Примечание: знак < означает, что пик отброшен вследствие молекулярных интерференций, и концентрация элемента не превышает указанную величину; знак << означает, что зарегистрировано меньше 5 импульсов, и концентрация элемента не превышает указанную величину

При использовании, например, масс-спектрометра IMS-4f (CAMECA) чрезвычайно полезным является использование режима OFFSET. Данный режим позволяет реализовать селективность воздействия на интенсивность сигнала от оксидов, многозарядных ионов, кластеров и атомарных ионов. В силу специфики энергетического распределения, сигнал от последних с увеличением смещающего напряжения уменьшается не столь быстро как от кластеров и многозарядных ио-

нов. Так, с использованием разных напряжений смещения OFFSET были эталонированы материалы, применяемые в экспериментах: Cu, Ti, Mo, Ni, Cr, Ta, Mn, V, W, Au, Pt, а также некоторые их комбинации, когда область травления раstra захватывала два чистых материала, то есть растр травления находился на границе двух материалов. Важно, чтобы интенсивность сигнала химических элементов для эталонных образцов была стабильна во времени и не изменялась по глубине образцов при травлении, что важно при сравнительном количественном анализе исходных материалов и пленок, полученных различными методами напыления.

В табл. 4 даны некоторые краткие характеристики наиболее часто используемых в работе аналитических методов.

Таблица 4. Некоторые особенности наиболее часто используемых в оптическом материаловедении методов анализа

| Метод | Наиболее распространенные приборы | Основные характеристики метода и прибора | Получаемые результаты |
|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Микрорентгеноспектральный анализ | PEMMA102 (SELMI) SX50 (CAMECA) BS340 (TESLA) JSM840 (JEOL) JSM845 (JEOL) | локальный; не разрушающий; глубина анализа 1,5–2 мкм | Экспресс-анализ (за счет низкого вакуума и возможности загрузки сразу большого количества — до 24 образцов) образцов на большую глубину, поиск характерных областей с необычными свойствами и их количественный анализ |
| Оже-спектроскопия | JAMP-10S (JEOL) | локальный — 500 Å; глубина анализа от 5 Å до 25 Å; не разрушающий метод; ионное профилирование | Количественный анализ химического состава с чувствительностью выше рентгеноспектрального анализа за счет возможностей накопления многих спектров, возможность использования различных детекторов, выделяющих топографию и особенности |
| Масс-спектрометрия с ячейкой тлеющего разряда | VG-9000 (VG Elemental) | интегральный; разрушающий метод; изотопный состав; количественный анализ; профилирование. | Анализ исходных материалов (эталонирование), определение изотопного состава, конечный анализ образцов после эксперимента (полное их разрушение во время анализа) |
| Вторичная ионная масс-спектрометрия | IMS-4f (CAMECA) INA-3 (LH) | локальный + интегральный; разрушающий метод; изотопный состав; количественный анализ; профилирование. | Анализ исходных материалов (эталонирование), определение изотопного состава, конечный анализ образцов после эксперимента (локальное их разрушение во время анализа) |

Микрорентгеноспектральный анализ, Оже-электронная спектроскопия и, особенно, вторичная ионная масс-спектрометрия являются, несмотря на их широкую распространенность, весьма наукоемкими физическими методами исследова-

ния. Электронно-зондовые методы МРСА и ОЭС являются не разрушающими методами анализа, хотя Оже-анализ в комбинации с ионной бомбардировкой для очистки поверхности, а также для послойного профилирования, разрушает поверхность. МС является чрезвычайно чувствительным разрушающим методом. Подобный комплекс методов с соответствующими комплектациями и программным обеспечением является необходимым, но зачастую недостаточным для решения аналитических задач.

Причинами частого использования указанных методов, в том числе, являются:

1) высокая производительность метода МРСА вследствие возможности одновременной загрузки большого количества образцов. Среднее время анализа образца по 10-ти областям анализа составляет 2–3 часа. Метод позволяет исследовать поверхность на глубину в 0,5–3 мкм и, при изменении ускоряющего напряжения, является своеобразным измерителем глубины залегания химических элементов;

2) методы МРСА и ОЭС являются взаимодополняющими, так как МРСА выше по чувствительности по «тяжелым» элементам, чем ОЭС, но ниже по «легким». В основном, это связано с относительной вероятностью релаксации при образовании вакансий на внутренних уровнях путем эмиссии Оже-электронов или рентгеновского излучения с характеристической энергией;

3) методы являются распространенными, поэтому количественные результаты анализа достаточно достоверны;

4) МС является незаменимым для получения детальной информации о химическом составе микропримесей в исходных материалах и полученных пленках, а также для детектирования водорода.

Типичный локальный электронно-зондовый анализ предполагает возбуждение характеристического рентгеновского излучения (ХРИ). Возбуждение ХРИ происходит электронным зондом диаметром около 500 Å с энергией до 35–40 КэВ. Область выхода ХРИ имеет диаметр ~3 мкм или ~12–15 мкм³. Остаточное давление газа в камере образца составляет ~3·10⁻⁴ мм.рт.ст. Химические неоднородности в форме пит (например, сплавленные двухслойные структуры) можно исследовать в режиме выделения по химическому составу (так называемый режим СОМРО от англ. composition) и в режиме топографии (так называемый режим ТОРО от англ. topography)

При малых концентрациях примесных элементов в образцах требуется выделять характеристические пики из фона. С целью набора достаточных для статистического анализа уровней фона в условиях невысокой скорости счета (от порядка 10 импульсов/с на пленочных образцах) необходимо проведение измерений с длительными экспозициями. Однако, при длительных экспозициях параметры усилительного тракта анализатора обычно подвержены дрейфу, что приводит к заметному уширению наблюдаемых пиков. Для предотвращения этого явления измерения необходимо проводить сериями по 10–20 минут. Для спектров в каждой серии проводится процедура калибровки энергетической шкалы путем привязки к реперным точкам, которыми служили наиболее интенсивные пики, энергия которых известна из справочных данных [15–17]. После этого все спектры серии приводятся к единой энергетической шкале и производится их суммирование.

В качестве критерия, определяющего факт наличия или отсутствия слабого пика на фоне флуктуаций фона, используется статистический критерий « 3σ » [15–17]. Пик считается достоверным, если его амплитуда превышает утроенное значение среднеквадратичной флуктуации фона σ . Для определения последней в окрестности пика строится функция, аппроксимирующая зависимость усредненной интенсивности фона от номера энергетического канала (нами были использованы линейная или квадратичная функции). После этого среднеквадратичная флуктуация фона σ вычисляется по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (I_i - \bar{I}_i)^2}, \quad (1)$$

где N — число каналов, взятых в окрестности пика; I_i — интенсивность фона в i -м канале; \bar{I}_i — аппроксимированная усредненная интенсивность фона в i -м канале.

Выбор аппроксимирующей фон функции, вообще говоря, произволен; кроме того, вычисление уровня среднего фона значительно усложняется при наличии в близости к неидентифицируемому пику характеристических пиков химических элементов, входящих в состав образца. В связи с этим результат вычислений среднеквадратичной флуктуации фона имеет невысокую точность и носит оценочный характер.

Спектры ХРИ можно возбуждать и с помощью первичного рентгеновского пучка. При этом последние разработки позволяют фокусировать первичный рентгеновский поток до нескольких десятков микрометров. Данный метод называется методом рентгенофлюоресцентного анализа (РФА). При использовании РФА появляется возможность записи спектров от диэлектрических образцов, пластмасс, легкоразлагающихся соединений, жидкостей и т.п.

Полупроводниковый энергодисперсионный детектор, как и в случае МРСА, обеспечивает разрешающую способность по энергиям ~ 160 эВ.

В целях более строгой оценки достоверности пиков примесей иногда производится расчет вероятностей появления пиков различной ширины и высоты за счет совпадения флуктуаций фона в соседних каналах. Полагается, что уровень фона в i -м канале детектора является случайной величиной, подчиняющейся нормальному распределению с плотностью вероятности:

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{(x-s)^2}{2\sigma^2}}. \quad (2)$$

Физический смысл параметра s — среднее значение фона в данном канале, σ — среднеквадратичное отклонение уровня фона от среднего значения. Для упрощения принимается, что параметры s и σ не зависят от номера канала. В действительности, среднее значение фона и величина его флуктуаций зависят от энергии, следовательно, и от номера канала. Однако, эти зависимости довольно плавны и, если рассматривать небольшую часть спектра, их можно не принимать во внима-

ние. Кроме того, зависимость s от номера канала не влияет на результат, поскольку исследуются лишь отклонения от среднего.

Вероятность попадания уровня фона в данном канале в некоторый интервал находится интегрированием плотности вероятности (2). Измеряется отклонение в единицах σ . Таким образом, вероятность превышения отклонения уровня фона от среднего на величину более n среднеквадратических флуктуаций σ .

$$p\{x - s > n\sigma\} = \int_{s+n\sigma}^{\infty} \rho(x)dx = \frac{1}{2} \left(1 - \operatorname{Erf} \left[\frac{n}{\sqrt{2}} \right] \right), \quad (3)$$

где $\operatorname{Erf}(z) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$.

Для вычисления вероятности появления флуктуационного пика шириной k в заданной области спектра, т.е. совпадения превышения в заданном канале a уровня фона величины $n_1\sigma$, в следующем канале — $n_2\sigma$, и т.д., считая величины фона в каналах независимыми, необходимо найти произведение вероятностей, определяемых по формуле (3):

$$P_{\{n_0 \dots n_{k-1}\}} = \prod_{i=0}^{k-1} p\{x_{i+a} - s > n_i\sigma\}. \quad (4)$$

Вероятность появления описанного флуктуационного пика в произвольной точке спектра можно оценить умножением вероятности, полученной по формуле (4), на количество возможных положений пика в спектре, что приближенно равно числу каналов (в случае используемых детекторов равно 1024). Вероятность появления пика заданной формы, определяемой набором чисел $\{n_0, n_1, \dots, n_{k-1}\}$, где либо в спектре, оценивается как $1000 \cdot P_{\{n_0 \dots n_{k-1}\}}$. Таким образом, появление даже слабых примесей в спектрах не оставалось не проанализированным. Применение методов с заведомо гораздо большей чувствительностью часто было нецелесообразно или невозможно.

Основные артефакты анализа.

Артефакты Оже-электронной спектроскопии

Каждому методу анализа сопутствует множество артефактов, т.е. факторов, сопутствующих процессу получения спектров. Они приводят как к искажению, так и к усложнению расшифровки получаемых данных. Артефакты анализа необходимо либо устранять, либо учитывать при расшифровке данных анализа [18–20].

В МРСА для увеличения достоверности количественного анализа был использован ряд известных критериев. Они заключаются в том, что поверхность образца после подготовки должна быть максимально плоской и перед анализом не должна подвергаться травлению, чтобы не изменять топографию и химический состав поверхностного слоя. Наличие плоской поверхности у образца и эталона является первым требованием. Для чистых элементов и гомогенных материалов

можно приготовить образцы со сравнительно плоскими поверхностями, поскольку твердость по образцу изменяется незначительно. В результате, при шлифовке и полировке происходит почти равномерное удаление материала. Указанные действия касаются лишь анализа конструкционных материалов, использующихся в оптическом материаловедении, что составляет лишь незначительную часть от общего объема аналитических исследований.

В процессе исследований известными методическими приемами исключается большинство артефактов. При невозможности полного исключения, артефакты анализа сводятся к минимуму и (или) учитываются. Наиболее распространенный Оже-микронзонд JAMP-10S (JEOL) имеет глубинное разрешение в несколько атомных слоев и пространственное разрешение 50 нм. ОЭС имеет высокую локальность по площади — до 0,05–0,07 мкм при глубине анализа 0,5–2,5 нм. Для детектирования Оже-электронов используется цилиндрический зеркальный анализатор (СМА). Имея разрешение лучше, чем 0,5 % и большую трансмиссию (6 %) СМА обладает высоким разрешением, высокой чувствительностью и высокой производительностью. Приведем некоторые параметры JAMP-10S при записи спектров: вакуум — $5 \cdot 10^{-8}$ Па; $J_{ногл.}$ — 1–5 мкА; $U_{уск.}$ — 10 кВ; постоянное время при обработке спектра — 0,1 с; чувствительность при обработке спектра — 10 мВ; глубина анализируемого слоя — 5–25 Å; ток ионного зонда (при травлении) — 10–20 мкА; ускоряющее U (при травлении) — 3–4 кВ.

Некоторые пленки, например пленки халькогенидных стекол, являются сложными объектами. Под сложными объектами понимаются материалы, в том числе полученные различными методами осаждения пленки, при анализе которых возникают физико-химические процессы (результатом которых является артефакт), влияющие на записываемый спектр Оже-электронов. К таким артефактам, например, относят диффузионные эффекты, проходящие по различным механизмам, зарядку образцов, разложение объектов под пучком, сегрегационные эффекты и т.д. Процессы разложения и электронно-стимулированной десорбции могут быть сведены к минимуму выбором соответствующих параметров электронного пучка (уменьшением энергии электронов до 1–5 КэВ и тока до 10^{-10} А) и ограничением времени воздействия пучка на поверхность. Перемещение точки анализа в фокальной плоскости плоской пленки с постоянным выходом на необлученные пучком участки и служит своего рода методическим приемом ограничения времени воздействия на область анализа [18–20].

Оже-анализ керамических материалов и стекол, использующихся в качестве подложек оптических носителей, имеющих очень низкую электропроводность, осложняется эффектом зарядки исследуемой поверхности. Если разность потенциалов между катодом электронной пушки и объектодержателем (столиком образцов) V_0 , то энергия первичных электронов, падающих на поверхность образца, определяется разностью потенциалов V_p [22]:

$$V_p = V_0 - j_p \cdot R \cdot [1 - \sigma(V_p)], \quad (5)$$

где j_p — плотность первичного тока; R — поперечное сопротивление образца с площадью сечения 1 см^2 ; $\sigma(V_p)$ — коэффициент вторичной электронной эмиссии, зависящий от энергии первичного пучка.

Для металлов $R \rightarrow 0$, и из формулы (5) следует, что $V_p = V_0$. Для диэлектриков $R \rightarrow \infty$. Тогда для устранения эффекта зарядки поверхности необходимо, чтобы $\sigma(V_p) = 1$. Зависимость $\sigma(V_p)$ представляет собой в общем случае кривую с максимумом (рис. 1).

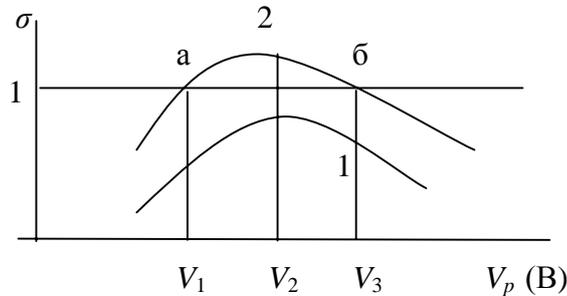


Рис. 1. Зависимость $\sigma(V_p)$ для нормального (1) и скользящего (2) угла падения первичного электронного пучка на поверхность диэлектрика

Для диэлектриков при нормальном падении электронного пучка $\sigma(V_p) < 1$ (кривая 1). Это объясняется захватом вторичных электронов зоной проводимости и поверхностными состояниями, наличие которых связано, в частности, с дефектами. В этом случае возбуждение спектров Оже-электронов из-за отрицательной зарядки поверхности невозможно при любом значении V_p . При скользящих пучках падения $\sigma(V_p)$ возрастает (кривая 2) за счет возбуждения вторичных электронов на меньшей глубине и увеличения выхода вторичных электронов. Для устранения электрического поля у поверхности исследуемого диэлектрика значение V_p должно соответствовать точке (а), т.е. потенциалу V_1 , или точке (б), т.е. потенциалу V_3 . Если ни при каких значениях V_p так и не удастся получить $\sigma = 1$, то необходимо увеличить плотность тока j_p так, чтобы второй член (5) стал достаточно малым. Оже-анализ керамики облегчается, когда на межзеренных границах имеются сегрегационные слои с достаточной электропроводностью. В ряде случаев, однако, полностью компенсировать электрическую зарядку поверхности диэлектрических образцов не удастся. Это приводит к возникновению в поверхностной области значительной напряженности электрического поля. Если в этой области есть достаточно подвижные ионы, под действием электрического поля они будут диффундировать, то есть будет протекать электродиффузия, которая проявляется очень сильно в стеклах, где достаточную подвижность имеют ионы натрия, кальция, калия и другие. Вследствие низкой электропроводности может наступить и сильный нагрев образца. В керамических и стеклянных материалах возможен нагрев поверхности на несколько сотен градусов, что может привести к целому комплексу стимулированных температурой эффектов. Расчет роста температуры ΔT произведем, пользуясь выражением [22]:

$$\Delta T = (p/(\pi \cdot r_0 \cdot \beta)) \cdot [1 + 1,67(\alpha/\beta)(h/r_0)]^{-1}, \quad (6)$$

где p — мощность электронного пучка; r_0 — радиус пучка; α и β — коэффициенты теплопроводности поверхностного слоя и материала подложки соответственно; h — толщина поверхностного слоя. Так, при параметрах съемки спектра $E_p = 3$ КэВ, $p = 3$ Вт/см², $j_p = 10^{-3}$ А/см² на поверхности стекла развивается температура 150–250 °С.

Изучение процессов селективного распыления поверхности аморфных и поликристаллических пленок является большой самостоятельной задачей. Получение такой информации необходимо для правильной трактовки результатов анализа, проведенного с помощью Оже-спектроскопии [18–20].

Так, например, в [18] установлено, что с увеличением энергии ионов относительная концентрация Si/Mo на поверхности повышается и для аморфных, и для поликристаллических пленок MoSi₂. При равных условиях распыления аморфные пленки характеризуются большей величиной Si/Mo на поверхности по сравнению с поликристаллическими пленками. Установлено, что распыление поликристаллических пленок MoSi₂ определяется каскадным механизмом. В этом случае происходит преимущественное распыление «легкой» компоненты и обогащение поверхности молибденом. Изучение указанных процессов приводит к установлению оптимальных режимов травления и анализа пленок, а также к возможности учета количественных поправок.

При исследовании пленок алюминия (одно из самых распространенных отражательных покрытий в CD и световозвращательных элементах) установлено, что ионная бомбардировка приводит к резкому увеличению интенсивности низкоэнергетического пика алюминия. При этом изменяются его форма и энергетическое положение [20]. Это связано с дополнительной генерацией выхода Оже-электронов алюминия за счет ионной бомбардировки.

При исследовании данных пленок основным артефактом анализа являлся эффект разложения пленок под пучком. Для устранения его (в случае гладкой пленки) применялся процесс перемещения зонда по поверхности в процессе записи спектра. Спектр в каждой последующей точке записывался на необлученном участке поверхности. Вторым артефактом анализа (гораздо меньшим) являлось селективное экранирование выхода Оже-электронов слоем углеводородов, адсорбированных на пленке. В этом случае применяют методику стравливания углеводородов ионным потоком в камере анализа, однако при этом возникает целый ряд эффектов (артефактов), присущих ионной бомбардировке, например, селективное распыление, реактивная диффузия и др.

Наиболее часто электронно- и ионно-стимулированные эффекты в Оже-микроанализе проявляются совместно, сложным образом влияя друг на друга. Большой практический интерес, поэтому, представляет сводная таблица критических доз облучения некоторых химических соединений (табл. 5). В четвертой колонке для наглядности указаны времена, требуемые для достижения $D_{кр.}$, при плотности тока $j_p = 10^{-3}$ А/см² [21].

На рис. 2 представлена диаграмма содержания селена в халькогенидных стеклах составов 1, 2, 3, 4 и 5 в зависимости от скорости движения анализирующим зондом по поверхности пленки. Первая скорость соответствует 1 мм/с. Вторая соответственно 2 мм/с и т.д. Очевидно, что разложение пленок и испарение

селена из них как легколетучего компонента не наступает лишь на скорости 4 мм/с. Химические составы приведены в табл. 6.

Таблица 5. Критические дозы электронного облучения для некоторых соединений

| Соединение | Энергия пучка, КэВ | $D_{кр.}$, Кл/см ² | $t(c)$ при $j_p = 10^{-3}$ А/см ² |
|-------------------------------------------------|--------------------|--------------------------------|----------------------------------------------|
| Si ₃ N ₄ | 2 | Стабилен | ∞ |
| GaP | 2 | 500 | 5·10 ⁵ |
| TiO ₂ | 5 | 100 | 1·10 ⁵ |
| Al ₂ O ₃ | 2 | 10 | 5·10 ⁴ |
| Na _x WO ₃ (0,5 < x < 0,9) | 3 | 1 | 1·10 ³ |
| WO ₃ | 3 | 1 | 1·10 ³ |
| SiO ₂ | 2 | 0,5–1 | 1·10 ² |
| NaF, LiF, KCl | 0,1 | 0,05 | 50 |
| TeO ₂ | 2 | 0,02 | 20 |

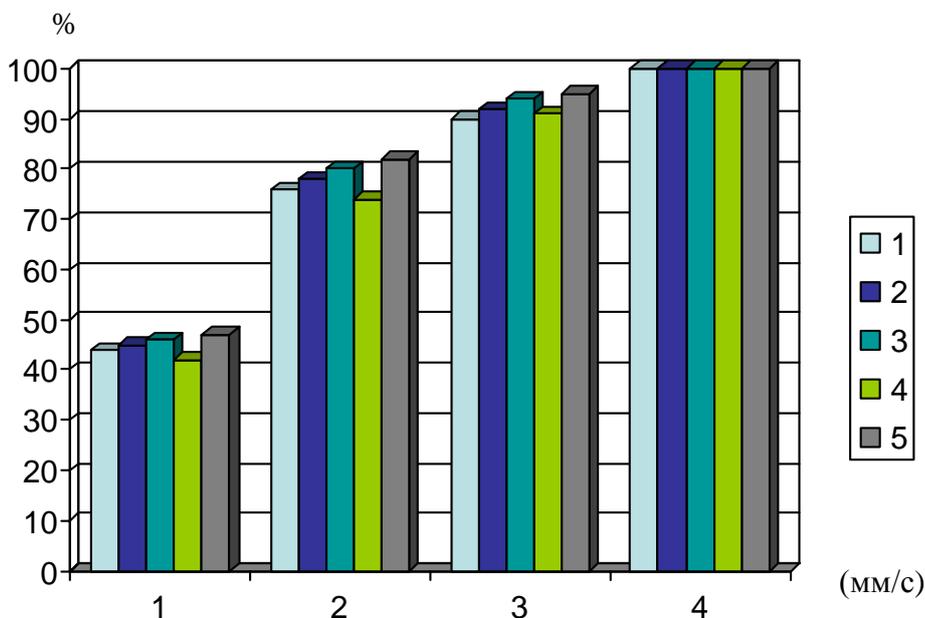


Рис. 2. Содержание селена в халькогенидных стеклах составов 1, 2, 3, 4, 5 в зависимости от скорости движения анализирующего зонда по поверхности пленки:

OX — скорость движения зонда; OY — отклонение содержания селена в пленке от формульного в %; 100 — соответствует точному формульному содержанию селена

Таблица 6. Составы анализируемых халькогенидных пленок, ат. %

| № п/п | As | Se | Te |
|-------|----|----|----|
| 1 | 20 | 15 | 65 |
| 2 | 10 | 40 | 50 |
| 3 | 15 | 60 | 25 |
| 4 | 25 | 50 | 25 |
| 5 | 28 | 20 | 52 |

Масс-спектрометрия. Специфика и артефакты применения масс-спектрометрии с возбуждением тлеющим разрядом

Масс-спектроскопия — один из самых чувствительных методов диагностики поверхности [2, 25–27]. Предполагаемый порог чувствительности метода ВИМС для многих элементов близок к 10^{-9} %. Основной физической характеристикой метода МС является коэффициент вторичной ионной эмиссии S_A , т.е. число выбитых ионов на один падающий ион. Измерение абсолютных значений коэффициентов вторичной ионной эмиссии с помощью одних масс-спектрометрических методов — задача весьма сложная из-за неопределенности в эффективности сбора ионов и сильной зависимости коэффициента вторичной ионной эмиссии S_A от электронных и химических свойств поверхности, которые, в свою очередь, определяются характеристиками матрицы и равновесной концентрацией химически активных адсорбированных частиц. Кроме того, на величину коэффициента вторичной ионной эмиссии оказывает влияние сорт и энергия первичных ионов, а также плотность первичного тока. Поэтому метод количественных оценок должен содержать минимум переменных параметров. Такой метод обязательно будет эмпирическим или полуэмпирическим по своему характеру и требует эталонов для определения чувствительности к тому или иному элементу. Таким образом, чтобы успешно проводить количественный анализ методом, основанным на градуировке по эталону, важно стандартизировать рабочие параметры прибора: сорт первичных ионов, их ток, плотность тока и энергию, окружение образца, эффективность детектирования и энергетическую полосу пропускания анализатора вторичных ионов.

Измерение профилей методом МС сводится к регистрации сигнала вторичных ионов интересующих нас элементов как функции времени распыления. В случае однородной матрицы это время, выполнив соответствующие градуировочные измерения (распыление пленки известной толщины, измерения глубины кратера, коэффициентов распыления и т.д.), можно пересчитать по глубине залегания элемента. Изменение интенсивности вторичных ионов не всегда отражает относительное изменение концентрации элемента. Поэтому нужна осторожность при интерпретации глубинных профилей, особенно вблизи самой поверхности, а также пленок, состоящих из различающихся по составу слоев, или матриц с неоднородным распределением следов элементов, которые способны даже при малой концентрации сильно влиять на вторичноэмиссионные свойства образца. В последнем случае для получения результатов, отражающих объективную картину, обрабатываются измеренные профили так, как это делается при количественной интерпретации интенсивности вторичных ионов. Адсорбция кислорода на поверхности образца, как правило, приводит к увеличению и стабилизации коэффициента вторичной ионной эмиссии. В результате чувствительность к данному элементу повышается, а влияние матрицы уменьшается или полностью исчезает, что позволяет с большей точностью пользоваться амплитудой пика вторичных ионов как простой мерой концентрации элемента. Адсорбция O_2 устраняет и зависимость коэффициента ионной эмиссии от ориентации кристалла. В этом случае травление ионами кислорода наряду с вносимыми артефактами одновременно повышает чувствительность анализа. Факторы, влияющие на разрешение по глубине

при измерении профилей концентрации могут быть разделены на две группы: приборные и обусловленные особенностями сочетания ион–матрица.

Получить с помощью МС надежные сведения о глубинном профиле можно лишь в том случае, если поддерживается постоянная интенсивность тока первичных ионов и обеспечивается однородность плотности тока пучка в той части поверхности, из которой в масс-анализатор отбираются вторичные частицы. В стационарном сфокусированном ионном пучке плотность тока, падающего на образец, не постоянна по сечению пучка, и, следовательно, распыление поверхности в этих условиях не может быть равномерным. Если зона, из которой поступает информация, охватывает все сечение первичного пучка, то вклад в сигнал ионов с краев кратера будет искажать профиль концентрации элемента в приповерхностном слое.

Наиболее подходящим по параметрам и, поэтому, наиболее часто используемым в оптическом материаловедении, является масс-спектрометр IMS 4f (САМЕСА) с новыми модификациями (6F и др.). Приведем некоторые технические характеристики прибора:

- первичные ионы — Cs^+ , O_2^+ , O^- , Ar^+ ;
- ток первичного пучка — 10^{-10} – 10^{-6} А;
- локальность — 0,2 мкм;
- способы регистрации информации: фотоснимки, твердые копии, магнитная лента;
- разрешение ($m/\Delta m$) для вторичных ионов — 25000;
- диапазон анализируемых масс — до 480 а.е.м.;
- детекторы — цилиндр Фарадея, ВЭУ;
- масс-анализатор — магнитный;
- стабильность вторичного пучка по току — $I/\Delta I = 0,7$ %; по массе — $\Delta m/m = 7 \cdot 10^{-6}$.

В работе указанного масс-спектрометра, как правило, используются следующие режимы:

- режим записи обзорного масс-спектра;
- режим высокого разрешения;
- профилирование по глубине (до 10 масс в одном распределении);
- изотопный анализ;
- режим построения энергетического распределения массы;
- режим Offset — селективного выделения моноатомарных ионов (применим для всех режимов анализа);
- режим Bargraph.

Режимы записи спектров определяются компромиссом нескольких параметров: прежде всего высоким разрешением по массе (увеличением времени записи) и использованием малых токов для исследования поверхности в псевдонеразрушающем режиме.

Исходные материалы подложки и конструкционные материалы экспериментальной камеры проходили входной контроль (эталонировались) с помощью масс-спектрометра VG9000 (VG Elemental, UK), который для возбуждения вторичных ионов использует тлеющий разряд и стравливает большой объем мате-

риала (диаметр пятна травления 15 мм, глубина до 1 мм). После накопления интегрального спектра проводился количественный анализ химического состава с выдчей соответствующего сертификата (см. табл. 3).

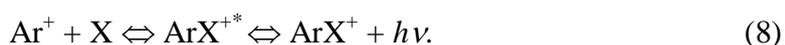
Изменение смещающего напряжения в процессе исследования химического состава (режим offset) позволяет даже в отсутствии высокого разрешения идентифицировать моноатомарные ионы и исключить артефакты, связанные с регистрацией кластеров (прежде всего для ВИМС — англ. SIMS) и многозарядных ионов (для лазерной масс-спектрометрии).

В масс-спектрометрах с тлеющим разрядом исследуемый образец служит катодом разрядной ячейки. В качестве разрядного газа обычно используют аргон. Благодаря катодному распылению ионами аргона с энергией порядка 1 кэВ при токе разряда 0,2–3 мА происходит неселективное распыление материала, что приводит к близким соотношениям концентраций атомов в образце и плазме. Ионизация происходит в плазме разряда, в основном, в результате электронного удара. Высокие энергии электронов в неравновесной плазме приводят к слабой зависимости степени ионизации от потенциалов ионизации элементов (исключение составляют газы). Эти особенности разряда приводят к близким соотношениям концентраций ионов в плазме и атомов в исследуемом материале, что дает возможность проводить количественный анализ. Тем не менее, для точного количественного анализа, необходима предварительная калибровка интенсивностей с помощью образцов известного состава путем введения эмпирических коэффициентов, так называемых коэффициентов относительной чувствительности (КОЧ). Концентрацию элемента X находят из выражения:

$$X = \text{КОЧ}_x \cdot ((I_x / ab_x) / I_m), \quad (7)$$

где КОЧ_x — коэффициент относительной чувствительности элемента X ; I_x — ионный ток измеряемого изотопа элемента X ; ab_x — его распространенность; $I_m = \sum (I_n / ab_n) \cdot \text{КОЧ}_n$ — ток, который условно называют током матрицы. При анализе изотопно-обогащенных материалов предварительно измеряют фактические значения ab_x . КОЧ_x находят с помощью стандартных образцов с известными концентрациями путем решения системы линейных уравнений типа выражения (7). КОЧ одного из элементов, обычно основы, принимают за 1. Для большинства элементов он находится в пределах 0,3–4. Исключение составляют газы, для которых КОЧ порядка 9–10. Важной для аналитики особенностью GDMS является слабая зависимость КОЧ от материала основы. Это дает возможность анализировать новые типы материалов по КОЧ, измеренным по иным стандартам с относительной погрешностью менее 30 %. Эта величина приемлема при определении следовых количеств на уровне $< \text{ppm}$, для более точных измерений необходима коррекция КОЧ с использованием стандартов близких по составу к измеряемым пробам или сравнением с альтернативными методами анализа (рентгенофлуоресцентным, атомно-абсорбционным, химическим). Метод позволяет определять все элементы периодической таблицы Менделеева в металлах, сплавах, полупроводниковых и непроводящих материалах с равномерной чувствительностью до $< 10^{-8} \%$.

При анализе этим методом интерпретация масс-спектров представляет определенную проблему. Основным источником артефактов в МС тлеющего разряда являются полиатомные молекулярные кластеры или молекулярные ионы (МИ), которые образуются в плазме тлеющего разряда в результате ионно-молекулярных реакций между изотопами разрядного газа и компонентов образца ($Ar_xIs_y^+$), димеров и тримеров, состоящих из изотопов компонентов образца ($A_xB_y^+$), ионов с участием сложных газовых молекул. Образуются также двузарядные полиатомные кластеры, но их концентрации существенно меньше. Особенно эта проблема актуальна при анализе многокомпонентных материалов, таких как халькогениды (Ge-Sb-Se-Te, Ge-As-Se-Te), интерметаллиды (Pd-Si, Pt-Si), сапфир (Al_2O_3) и др. При анализе чистых металлов влияние кластеров не столь значительно, однако и в этом случае приходится считаться с их присутствием. Существует несколько путей минимизации артефактов, вызванных такими кластерами. Это методы, основанные на моделировании масс-спектров и расчете концентраций МИ или уменьшении их концентрации путем создания определенных условий в самой разрядной ячейке. Подобные методы используют также в масс-спектрометрии с высокочастотным разрядом при анализе растворов. Математические методы позволяют оценить сложность конкретной аналитической задачи, определить необходимую разрешающую способность прибора, выбрать изотопы, в наименьшей степени подверженные влиянию подобных кластеров. Прочность полиатомных кластеров незначительна и она убывает с увеличением количества атомов. Лишь немногие кластеры с участием атомов аргона имеют достаточно высокие энергии диссоциации, характерные для настоящей химической связи (например, ArH^+ с $E_d \sim 4$ эВ). В [27] было показано, что образование аргонидов идет по схеме близкой к реакциям Линдемана с образованием метастабильного возбужденного иона, который переходит в конечный продукт в результате мономолекулярной реакции с излучением:



Дезактивация метастабильных комплексов и разрушение молекулярных ионов происходит в результате столкновений их с одним из компонентов реакции, преимущественно с атомами Ar:



Имеются также и другие каналы устранения заряженных кластеров, например, диссоциативная рекомбинация, рекомбинация на катоде, однако, их вклад менее значителен, чем диссоциация при столкновениях с атомами аргона. Повышением давления аргона и мощности разряда можно существенно сдвинуть равновесие в сторону диссоциации кластеров и тем самым снизить их концентрации. Важным фактором является также температура ячейки. При использовании ячейки, охлаждаемой жидким азотом, концентрации МИ могут быть на порядок выше,

чем в ячейке без охлаждения, что также объясняется снижением скорости реакций (9) и (10).

Методы расчета концентрации МИ в плазме тлеющего разряда основаны на использовании экспериментальных значений эффективных констант равновесия (ЭКР) реакций образования-диссоциации МИ. ЭКР являются функциями состояния (зависят от тока, напряжения, давления, температуры), поэтому при количественных расчетах используют стандартные условия. На рис. 3 проиллюстрированы подобные расчеты при определении Fe и Sn в никеле. Для уверенного разрешения пиков $^{56}\text{Fe}^+$ ($m = 55,93494$) и $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ ($m = 55,9573$) необходимо, чтобы разрешающая способность $R_{0,5}$ превосходила 4000. Как видно из рисунка при $R_{0,5} = 9000$ проблема легко решается. Аналогичные заключения можно сделать и при определении олова по изотопу ^{118}Sn (рис. 3а). Следует иметь в виду, что вследствие теплового дрейфа электроники возможны смещения пиков в пределах окна, что может приводить к ошибочной интерпретации пиков программным обеспечением прибора. Моделирование спектров помогает избежать подобных ошибок, так как оно дает исчерпывающую информацию относительно молекулярных интерференций в рассматриваемом диапазоне масс.

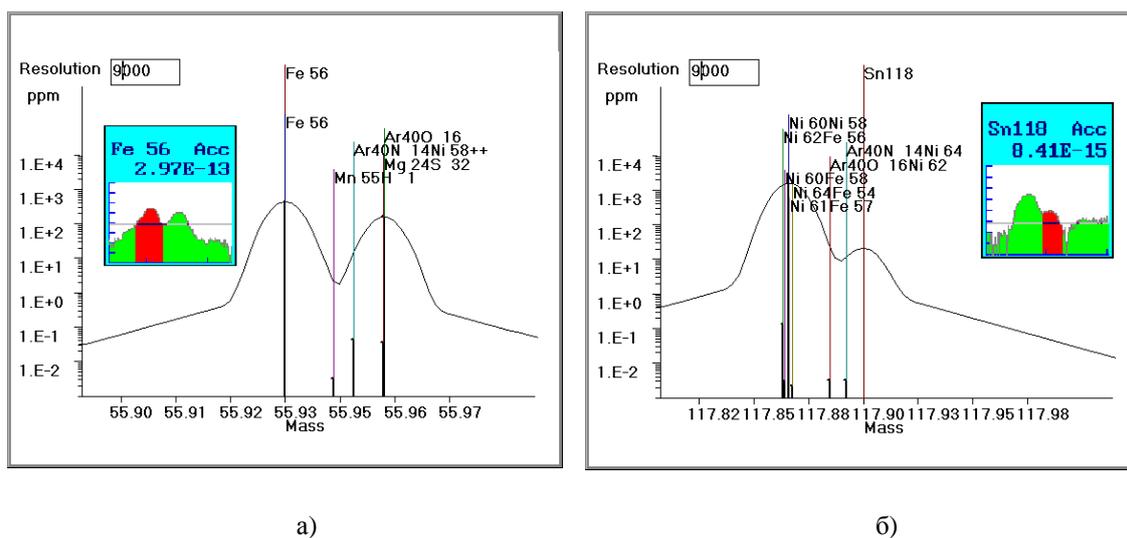


Рис. 3. Рассчитанные и измеренные спектры масс образца никеля в области масс ^{56}Fe (а) и ^{118}Sn (б) при $R_{0,5} = 9000$

Другим источником артефактов анализа может быть поверхностное загрязнение образца. Тлеющий разряд позволяет путем предварительного травления поверхности ионами аргона проводить очистку поверхности от случайных загрязнений, что повышает достоверность анализа материалов. Скорость травления варьируют током разряда, она зависит от материала и находится в диапазоне от долей до единиц мкм/мин. Эти свойства разряда позволяют анализировать также тонкие слои и покрытия с субмикронным разрешением. Благодаря высокой стабильности тлеющего разряда и значительной площади, которая подвергается обработке, ме-

тод обладает высокой точностью, воспроизводимостью и достаточным усреднением.

Для анализа порошковых или компактных непроводящих материалов (например, оксидной керамики) используют приемы, которые создают проводимость в объеме или на поверхности пробы. Порошковые пробы прессуют с металлическими связками, для анализа компактных материалов применяют маску с отверстиями, которую накладывают на образец (так называемая техника вторичного катода). В процессе распыления металла маски на поверхности образца образуется проводящий слой, который начинают бомбардировать ионы аргона, распыляя материал пробы. Используют также металлическую подложку, к которой припрессовывают тонкий слой исследуемого порошка. Ионный ток основы непроводящего образца, как правило, слабее, чем ток металла подложки, что несколько снижает чувствительность анализа. Металл вторичного катода выбирают в зависимости от аналитической задачи. В процессе измерения естественно делают так называемый холостой эксперимент, или поправку на загрязнения вторичного катода, однако этого недостаточно. Для минимизации ошибок, связанных с остаточными загрязнениями вторичного катода, он должен быть примерно на порядок чище по определяемым элементам, чем исследуемый образец. Для уменьшения количества МИ с участием металла подложки желательно, чтобы он принадлежал к элементам с нечетным зарядом ядра, которые моноизотопны или имеют два изотопа (Al, Ta, Au и др.), образующиеся МИ должны достаточно разрешаться. При анализе порошков, склонных к адсорбции газов, желательно, чтобы металл подложки обладал также геттерными свойствами. Пределы обнаружения и артефакты, ограничивающие чувствительность анализа с использованием техники вторичного катода, могут быть проиллюстрированы расчетами, сделанными при анализе высокочистого сапфира. В качестве вторичного катода использовали тантал чистотой 99,9999 % (табл. 7).

Таблица 7. Предел обнаружения и артефакты при анализе Al_2O_3

| Изотоп | Чувствительность, ppm | КОЧ (КОЧ Al \equiv 1,000) | Факторы, ограничивающие чувствительность |
|-----------|--------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------|
| ^{11}B | 0,01 | 1,078 | фон* |
| ^{23}Na | 0,2 | 2,140 | $^{30}Si^{16}O^{+2}$, $^{28}SiH_2^{16}O^{+2}$ |
| ^{24}Mg | 0,02 | 0,955 | фон, $^{12}C_2^{**}$ |
| ^{28}Si | 0,07 | 1,115 | фон, $^{12}C^{16}O$ |
| ^{31}P | 0,05 | 2,634 | Фон |
| ^{32}S | 0,2 | 3,255 | $^{16}O_2$ |
| ^{44}Ca | 0,2 | 0,411 | фон, $^{12}C^{16}O_2$ |
| ^{48}Ti | 0,007 | 0,697 | фон, $^{36}Ar^{12}C$ |
| ^{52}Cr | 0,02 | 1,276 | $^{40}Ar^{12}C$ |
| ^{55}Mn | 0,01 | 1,353 | $^{40}Ar^{15}N$, $^{28}Si^{27}Al$ |
| ^{56}Fe | 0,03 | 1,149 | фон, $^{40}Ar^{16}O$ |
| ^{60}Ni | 0,05 | 1,188 | Фон |
| ^{63}Cu | 0,03 | 1,846 | $^{36}Ar^{27}Al$ |

Продолжение табл. 7

| | | | |
|-------------------|-------|-------|-----------------------------------------------------------------------|
| ⁶⁴ Zn | 0,07 | 3,138 | Фон |
| ⁶⁹ Ga | 0,07 | 4,226 | Фон |
| ⁷¹ Ga | > 10 | 4,226 | ³⁶ Ar ³⁵ Cl, ⁴⁰ ArH ³⁰ Si |
| ⁹⁰ Zr | 0,01 | 0,671 | Фон |
| ⁹⁵ Mo | 2 | 1,149 | Фон |
| ¹⁸⁴ W | > 100 | 1,118 | ¹⁸¹ TaH ₃ |
| ¹⁸⁶ W | 1,5 | 1,118 | Фон |
| ²⁰⁸ Pb | > 10 | 1,118 | ¹⁸¹ Ta ²⁷ Al |
| ²⁰⁶ Pb | 0,2 | 2,552 | Фон |

* — фоновые токи (остаточные загрязнения тантала, шумы электроники, ионная оптика);

** — для сокращения записи однозарядные ионы показаны без обозначения заряда.

Ионное травление дает информацию также о распределении примесей в частицах порошка, позволяя отделить адсорбированную грязь от примесей, входящих в кристаллическую решетку. Такие особенности метода имеют большое значение при разработке технологии очистки, скажем высокочистого оксида алюминия, используемого для изготовления сапфировых подложек. Травление ионами аргона хорошо выявляет структуру материала. Подготовленные таким образом образцы можно исследовать методами растровой электронной микроскопии.

Выводы

Необходимость выбора того или иного аналитического метода, безусловно, определяется его информативностью для решения задач оптического материаловедения. В материаловедении оптической и магнитооптической записи информации используется весьма широкий спектр различных материалов. Поэтому, для анализа различных материалов требуется применение разных, а зачастую, комплекса взаимодополняющих аналитических методов. В настоящей работе не приведены примеры использования просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), являющейся, по сути, единственным методом «прямого» наблюдения и исследований наноструктурных материалов. Это связано с большим количеством специализированных работ с использованием ПЭМ, в которых даются многочисленные примеры применения данного аналитического метода.

Методика эксперимента в представленной работе практически не обсуждается, так как этому посвящен целый ряд специализированных работ в приведенном списке литературы. Акцент был сделан на физических артефактах, а также на примерах применения различных методов анализа. Применение каждого аналитического метода требует больших знаний и опыта, использование которого делает эксперимент значительно более информативным, чем эксперимент, проведенный новичком. Это связано и с тем, что необходимо понимать работу систем обработки, которые изменяют первоначальные данные или автоматически выдают информацию о положении и форме пиков, их интенсивности и т.д. В настоящее время, однако, происходит интенсивное оснащение аналитических методов усовершенствованным программным обеспечением. Это позволяет «впитать» многолетний опыт аналитиков, которые, как правило, участвуют в создании программ-

ного обеспечения, так как являются, по сути, его заказчиками. Такое взаимодействие аналитиков-экспериментаторов и программистов, безусловно, улучшит качество работ в области материаловедения оптической записи.

1. *Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д. и др.* Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. — В 2-х кн. — М.: Мир, 1984.
2. *Черепин В.Т., Васильев М.А.* Методы и приборы для анализа поверхности материалов. — К.: Наук. думка, 1982. — 400 с.
3. *Бриггс Д., Сих М.П.* Анализ поверхности методом оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. — М.: Мир, 1987. — 600 с.
4. *Карлсон Т.А.* Фотоэлектронная и оже-спектроскопия. — Ленинград: Машиностроение, 1981. — 432 с.
5. *Зандерна А.* Методы анализа поверхностей. — М.: Мир, 1979. — 584 с.
6. Спектроскопия и дифракция электронов при исследовании поверхности твердых тел / *Кулешов В.Ф., Кухаренко Ю.А., Фридрихов С.А., Запорожченко В.И., Раховский В.И., Наумовец А.Г., Городецкий А.Е.* — М.: Наука, 1985. — 288 с.
7. *Вудраф Д., Делчар Т.* Современные методы исследования поверхности. — М.: Мир, 1989. — 568 с.
8. *Фелдман Л., Майер Д.* Основы анализа поверхности и тонких пленок. — М.: Мир, 1989. — 344 с.
9. *Palmberg P.W., Riach G.E., Weber R.E., MacDonald N.C.* Handbook of Auger Electron Spectroscopy. A Reference Book of Standard Data for Identification and Interpretation of Auger Electron Spectroscopy Data // Physical Electronics Industries, Inc. — Minneapolis, Minnesota (USA), 1972. — 161 p.
10. *Sekine T., Nagasawa Y., Kudoh M., Sakai Y., Parkes A.S., Geller J.D., Mogami A., Hirata K.* Handbook of Auger Electron Spectroscopy. — Tokyo (Japan): JEOL Ltd., 1982. — 190 p.
11. *Иванов В.Ш., Брытов И.А., Кораблев В.В., Козырева Н.А., Кузнецова Т.В., Цукерман Е.А., Киселева И.И.* Атлас оже-спектров химических элементов и их соединений. — М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1986. — 201 с.
12. *Sigmund P.* Collision Theory of Displacement Damage // Rev. Roum. Phys. — 1972. — **17**, N 9. — P. 1079–1106.
13. *Блохин М.А.* Физика рентгеновских лучей. — М.: ГИТТЛ, 1957.
14. *Блохин М.А., Швейцер И.Г.* Рентгеноспектральный справочник. — М.: Наука, 1982.
15. *Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э.* Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Пер. с англ. — В 2-х кн. — М.: Мир, 1984.
16. *Малви Т., Скотт В.Д., Рид С.Дж.Б., Кокс М.Дж.К., Лав Г.* Количественный электронно-зондовый микроанализ / Пер. с англ. — М.: Мир, 1986.
17. *Гоулдстейн Дж., Яковиц Х.* Практическая растровая электронная микроскопия / Пер. с англ. — М.: Мир, 1978.
18. *Косско И.А., Иващенко Ю.Н.* Применение Оже-электронной спектроскопии в микроэлектронике // Актуальные проблемы физики полупроводников: Материалы 3-й Республиканской школы-конференции. — К., 1989. — С. 67.

19. *Иващенко Ю.Н., Косско И.А., Дворина Л.А.* Распыление поверхности пленок дисилицида молибдена. Взаимодействие ионных пучков с атомами и поверхностью твердого тела: Межвузовский сб. науч. тр. — Ленинград, 1987. — С. 32.
20. *Гончаренко А.Б., Иващенко Ю.Н., Косско И.А.* Локальная Оже-электронная спектроскопия. Сб. науч. тр. «Новые материалы микроэлектроники». — К.: Институт проблем материаловедения АН Украины, 1988. — С. 10–18.
21. *Иващенко Ю.Н., Фирстов С.А.* Оже-микроанализ внутренних границ раздела в керамических материалах / К., 1990. — С. 29 (Препр. / АН УССР. Ин-т проблем материаловедения им. И.Н.Францевича).
22. *Протопопов О.Д.* Электронно-стимулированные эффекты в Оже-спектроскопии. — М.: ЦНИИ Электроники, 1982. — С. 69.
23. *Powell C.J.* The National Measurement Systems and Surface Properties. — NBS US Department of Commerce, 1977. — P. 306.
24. *Петров В.В., Крючин А.А., Богданова А.В. и др.* Регистрирующие среды носителей информации постоянных оптических запоминающих устройств / К., 1985. — 53 с. (Препр. / АН Украины. Ин-т проблем моделирования в энергетике).
25. *Hattendorf B., Gunther D.* Strategies for Method Development for an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer with Bandpass Reaction Cell. Approaches with Different Reaction Gases for the Determination of Selenium // *Spectrochimica Acta*. — 2003. — Vol. 58, N1. — P. 1–13.
26. *Liu H.-T., Jiang S.-J.* Dynamic Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Determination of Silicon in Steel // *Spectrochimica Acta* — 2003. — Vol. 58, N 1. — P. 153–157.
27. *Курочкин В.Д.* Особенности образования аргонсодержащих молекулярных ионов в криоохлаждаемой плазме тлеющего разряда // *Український хімічний журнал*. — 2003. — Т. 69, № 9. — С. 26–34.

Поступила в редакцию 17.11.2006