

Исследование углеводородной пленки, формирующейся на поверхности полупроводника под действием электронного пучка

© А.Ю. Местер, А.Н. Трофимов, М.В. Заморянская, А.М. Дьяконов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: mesteralex@mail.ru

(Поступило в Редакцию 27 декабря 2013 г.)

Проведены исследования скорости формирования углеводородной пленки на поверхности образцов под действием электронного пучка. Исследования проводились при комнатной температуре и при охлаждении образца до температуры жидкого азота. Проводились измерения толщины и пропускание оптического излучения пленок в зависимости от времени облучения образца электронным пучком, температуры образца и уровня вакуума. Измерение толщины образовавшихся пленок проводилось методом атомно-силовой микроскопии. Поглощение пленок определялось на основании сравнения интенсивности катодоллюминесценции, полученной с „чистой“ поверхности образца и с поверхности, на которой образовалась пленка. Проведенные измерения позволили оценить скорость образования пленки в зависимости от температуры образца и уровня вакуума и поглощение оптического излучения для длин волн 300, 360, 550 и 665 nm.

Введение

Электронно-зондовые приборы, в том числе растовые электронные микроскопы, широко используются для локальных исследований — получения изображения поверхности во вторичных и обратно-отраженных электронах, определения элементного состава микрообъема, исследования локальной катодоллюминесценции и пр. Однако в случае использования в электронно-зондовых установках паромасляного насоса на поверхности образца образуется углеводородная пленка в области взаимодействия электронного пучка с образцом. Это вызвано присутствием в вакуумной колонне прибора остаточных паров масла. Образование углеводородной пленки может приводить к искажению экспериментальных результатов в первую очередь при исследовании спектров катодоллюминесценции из-за поглощения пленкой оптического излучения. Также образование углеводородной пленки может повлиять на результаты количественного рентгеноспектрального микроанализа, в первую очередь при исследовании тонких пленок [1]. Настоящая работа посвящена исследованию скорости формирования пленки и ее оптических свойств. При исследовании использовались методы локальной катодоллюминесценции, атомно-силовой микроскопии (АСМ) и растровой электронной микроскопии.

Методика исследования

Процесс образования пленки исследовался на электронно-зондовом микроанализаторе САМЕВАХ (производство фирмы САМЕСА). Пленки были получены при следующих условиях: диаметр электронного пучка — 50 μm , ускоряющее напряжение — 15 kV, ток пучка — 30 nA. Время облучения образцов электронным пучком варьировалось от 5 до 60 min. Для исследования влияния

уровня вакуума на толщину пленки эксперимент проводился с использованием и без использования азотной ловушки и с дополнительным использованием охлажденной криопанели вблизи поверхности образца. С целью исследования особенностей формирования углеводородных пленок при низких температурах исследования проводились как при комнатной температуре, так и при охлаждении образца до температуры жидкого азота.

Исследования рельефа и толщины образовавшихся углеводородных пленок проводились на АСМ Dimension 3100 и сканирующем электронном микроскопе JSM-7001 F (JEOL).

Оптические свойства пленок были изучены методом катодоллюминесценции на электронно-зондовом микроанализаторе САМЕВАХ, состыкованном с оптическим спектрометром [2]. Для исследования поглощения углеводородной пленки на разных длинах волн исследования проводились на образцах с полосами излучения от 300 до 665 nm. Для оценки величины поглощения оптического излучения углеводородной пленкой регистрировалась интенсивность катодоллюминесцентного излучения на заданной длине волны при сканировании электронного пучка по образцу через область, на которой образовалась углеводородная пленка. Параметры электронного зонда при получении профилей были следующие: ускоряющее напряжение — 15 kV, ток электронного пучка — 0.25 nA, диаметр пучка — 10 μm . При таких условиях эксперимента в процессе получения профиля образование дополнительных слоев углеводородной пленки не наблюдалось.

Основными требованиями к образцам были устойчивость к воздействию электронного пучка и однородность. В соответствии с данными требованиями для исследования были выбраны следующие образцы: гетероструктура на основе GaN с пятью квантовыми ямами InGaN (GaN/InGaN), GaInP и AlGaIn:Si. Спектр катодо-

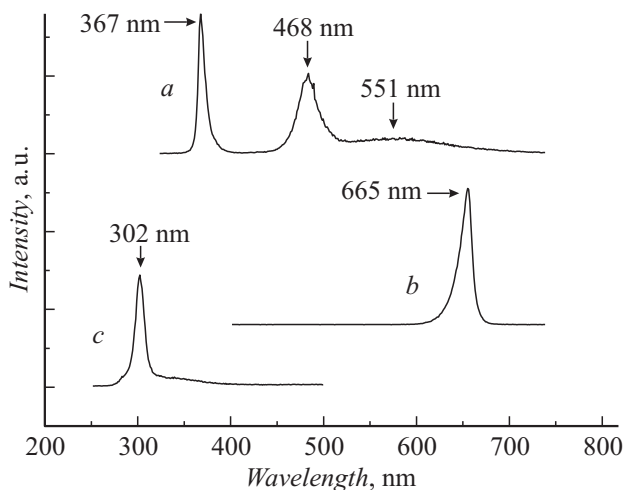


Рис. 1. Спектры катодолуминесценции образцов: *a* — GaN/InGaN, *b* — GaInP, *c* — AlGaInSi.

люминесцентного излучения гетероструктуры на основе GaN характеризуется полосами излучения с максимумами на 367 nm (межзонная рекомбинация), 468 nm (люминесценция квантовых ям) и 551 nm (люминесценция точечных дефектов) [3]. Исследование влияния углеводородной пленки на интенсивность излучения проводилось для полос с максимумами излучения на длинах волн 367 и 551 nm. Полоса излучения, связанная с квантовыми ямами, с максимумом излучения 468 nm разгорается под действием электронного пучка, в связи с этим она не использовалась в процессе данного исследования (рис. 1, *a*).

Второй и третий образцы являлись твердыми растворами GaInP и AlGaInSi. Первый из них имеет максимум катодолуминесценции на длине волны 665 nm, второй — на длине волны 302 nm (рис. 1, *b* и *c* соответственно).

Результаты и обсуждение

Формирование и исследование пленок при комнатной температуре

Пленки формировались облучением трех образцов электронным пучком в течение 20 и 60 min. В результате на поверхности образцов образовались области с углеводородной пленкой. В качестве примера на рис. 2 представлены изображения пятна, сформированного на поверхности образца GaN/InGaN в течение 60 min, полученные в оптическом микроскопе, и изображение, полученное в сканирующем электронном микроскопе в режиме вторичных электронов. По полученным изображениям можно утверждать, что размер области образования углеводородной пленки примерно совпадает с диаметром электронного пучка.

Методом АСМ в полуконтактном режиме были получены трехмерные изображения областей с углеводородной пленкой (пример такого изображения для образца GaN/InGaN представлен на рис. 3) и измерены их толщины. Результаты представлены в табл. 1.

По представленным данным видно, что в течение 20 min образовалась пленка толщиной $\sim 40\text{--}50$ nm. За 60 min пленка достигла толщины 100 nm.

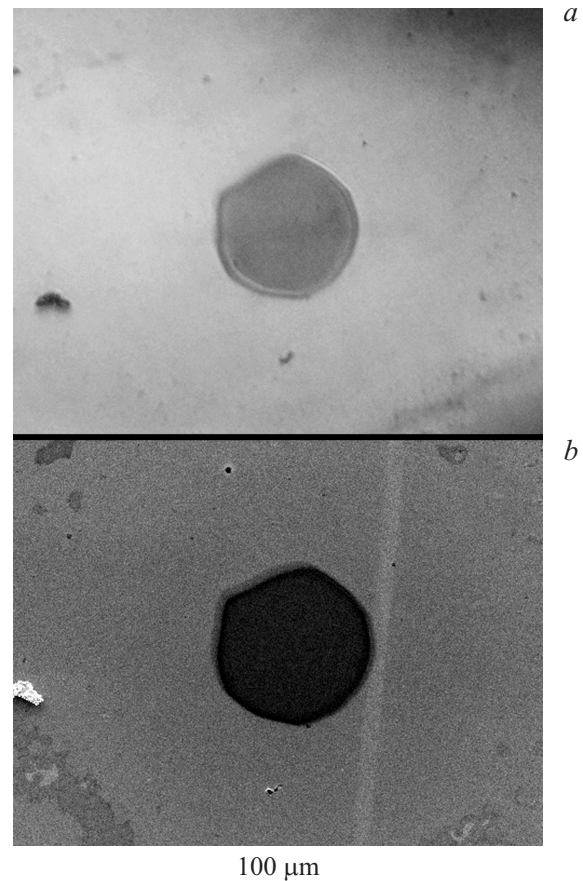


Рис. 2. Пятно, сформировавшееся на поверхности образца GaN/InGaN в течение 60 min облучения. *a* — оптическое изображение, *b* — изображение, полученное при помощи сканирующего электронного микроскопа в режиме вторичных электронов.

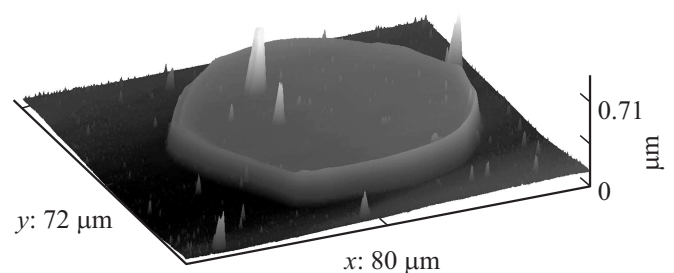


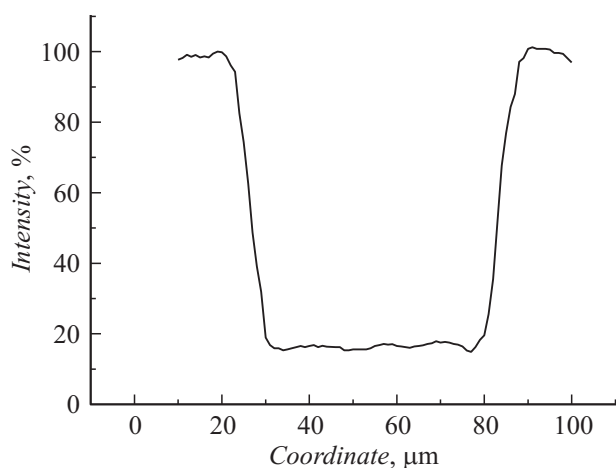
Рис. 3. Трехмерное изображение пятна, сформировавшегося на поверхности образца GaN/InGaN в течение 60 min облучения при помощи атомно-силового микроскопа.

Таблица 1. Толщины полученных пленок

Образец	GaN/InGaN		GaInP		AlGaIn:Si	
	60	20	60	20	60	20
Время облучения, min	~100	~40	~100	~50	~100	~40
Толщина пленки, nm						

Таблица 2. Максимальные значения величин поглощения интенсивности катодолюминесценции углеводородной пленкой для различных длин волн

Образец	AlGaIn:Si		GaN/InGaN		InGaP	
	302	367	551	665	665	665
Длина волны, nm	302	367	551	665	665	665
Время облучения, min	60	20	60	20	60	20
Поглощение, %	94	70	84	37	45	21
					19	9

**Рис. 4.** Профиль интенсивности катодолюминесцентного излучения на длине волны 302 nm пятна, сформировавшегося на поверхности образца GaN/InGaN в течение 60 min облучения.

Для всех образцов были получены профили интенсивности излучения катодолюминесценции, полученные при сканировании электронного пучка через области с углеводородной пленкой. Пример такого профиля для полосы с максимумом излучения 367 nm образца GaN/InGaN для пленки, образовавшейся при облучении электронным пучком в течение 60 min, представлен на рис. 4. При помощи полученных профилей было рассчитано поглощение интенсивности катодолюминесценции. Полученные значения представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, величина поглощения катодолюминесцентного излучения возрастает с уменьшением длины волны. Полученные данные хорошо согласуются с данными по поглощению люминесцентного излучения углеродной пленкой [4]. При длительном облучении образца электронным пучком поглощение углеводородной пленки может достигать 94% в ультрафиолетовом диапазоне.

Формирование и исследование углеводородных пленок при охлаждении образца жидким азотом

На образце GaN/InGaN были сформированы углеводородные пятна в течение 20 и 60 min при охлаждении образца жидким азотом. Оптическое изображение и изображение, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа, представлено на рис. 5. Видно, что структура получившихся пятен отличается от случая, когда образцы не охлаждались. Сформировавшиеся пятна неоднородны, обладают рыхлой пористой структурой, которая не позволила провести их исследования с помощью АСМ. Также видно, что пленка формируется не только в области взаимодействия пучка с образцом, но и на некоторой площади поверхности вокруг.

При помощи метода катодолюминесценции были получены профили интенсивности для полос с максимумом излучения 367 и 551 nm. Из полученных профилей также было рассчитано поглощение интенсивности ка-

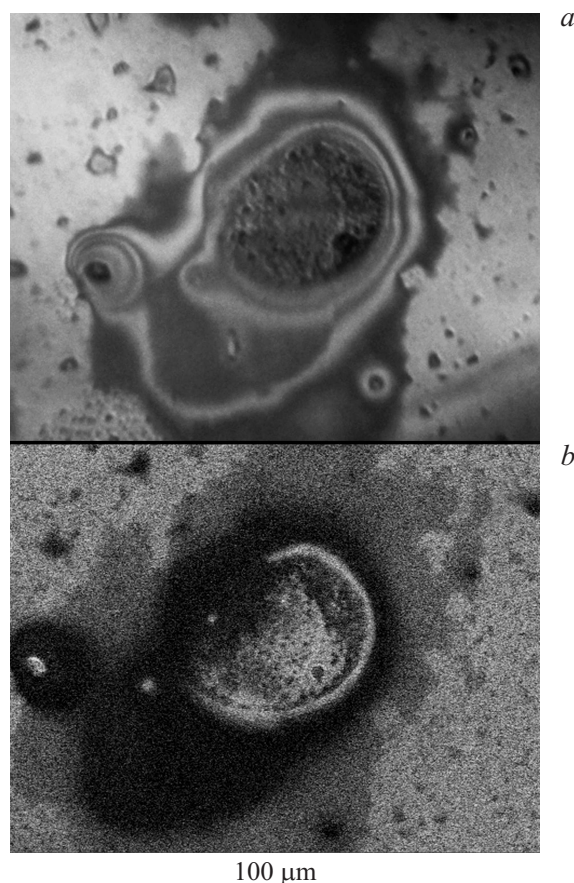
**Рис. 5.** Пятно, сформировавшееся на поверхности образца GaN/InGaN в течение 60 min облучения, при охлаждении образца до температуры жидкого азота: *a* — оптическое изображение, *b* — изображение, полученное при помощи сканирующего электронного микроскопа в режиме вторичных электронов.

Таблица 3. Значения величины поглощения для пятен, сформированных при охлаждении образца жидким азотом

Образец	GaN/InGaN			
	367		551	
Длина волны, nm				
Время облучения, min	20	60	20	60
Поглощение, %	89	95	55	60

Таблица 4. Толщины пленок, полученных без использования ловушки, с использованием ловушки и с использованием криопанели

Время облучения, min		60	40	20	10	5
Толщина пленки, nm	Без использования ловушки	160	—	60	30	15
	С использованием ловушки	100	80	40	20	—
	С использованием ловушки и криопанели	25	—	15	—	—

тодолюминесценции на соответствующих длинах волн. Результаты представлены в табл. 3.

Видно, что величины поглощения углеводородной пленкой, полученной при облучении образца в течение 20 и 60 min, фактически равны, из чего можно сделать вывод, что толщины пленок, образовавшихся за данные промежутки времени, должны быть примерно одинаковыми. Таким образом, можно сказать, что скорость осаждения пленок при охлаждении образца азотом значительно выше, чем без охлаждения. Также следует заметить, что поглощение пленками, образовавшимися при охлаждении образца, близко по значению для пленок, полученных без охлаждения. Исходя из этих данных, можно предположить, что их толщины примерно одинаковы и составляют приблизительно 100 nm.

Исследование скорости роста пленок

Было проведено изучение роста пленок для трех случаев: в первом случае пятна формировались без использования азотной ловушки, во втором случае — с использованием азотной ловушки, в третьем — с использованием азотной ловушки и дополнительным охлаждением азотом криопанели, находящейся в камере вблизи образца.

В первом и в третьем случаях пятна формировались в течение четырех временных интервалов: 5, 10, 20 и 60 min. Во втором случае была дополнительно получена пленка в течение 40 min. Все пленки были сформированы на поверхности образца AlGaIn:Si.

Толщины пленок были измерены при помощи метода АСМ. В связи с тем что пятно, полученное при использовании азотной ловушки в течение 5 min, а также пятна, полученные при использовании криопанели в течение 5 и 10 min, имели малую толщину и были не заметны в оптическом микроскопе, их исследования

при помощи АСМ проведены не были. Полученные результаты представлены в табл. 4.

По этим данным были примерно оценены скорости роста пленки в каждом случае. Без использования азотной ловушки скорость составила ~ 2.9 nm/s, в случае использования азотной ловушки — ~ 1.9 nm/s, а добавление охлаждения криопанели снижало скорость до ~ 0.25 nm/s.

Разница в скоростях в случаях с азотной ловушкой и без нее еще раз подтверждает тот факт, что причиной формирования пленок является остаточное давление паров масла диффузионного насоса. По полученным данным видно, что для получения наиболее корректных результатов экспериментов необходимо использование как азотной ловушки, так и охлажденной криопанели вблизи поверхности исследуемого образца.

Заключение

1. Были исследованы углеводородные пленки, образующиеся на поверхности образцов под действием электронного пучка при охлаждении образца жидким азотом и при комнатной температуре.

2. Исследования пленок, образующихся при комнатной температуре, показали, что их толщины могут достигать величины 100 nm. Была оценена величина поглощения катодолюминесцентного излучения пленками на разных длинах волн. Показана тенденция к уменьшению поглощения с ростом длины волны излучения. В ультрафиолетовом диапазоне она может достигать значения в 95%, в красном диапазоне спектра — 20% при длительном облучении.

3. Исследования пленок, образовавшихся при охлаждении образца жидким азотом, показали, что осаждение происходит гораздо быстрее, чем в случае, когда образец не охлаждается. Полученные значения поглощения близки по величине к значению поглощения пленки с толщиной 100 nm, полученной без охлаждения образца, из чего предполагается, что их толщина также близка к указанной величине. При этом по структуре такие пленки пористые и рыхлые. Также при низких температурах заметно осаждение пленки вокруг области взаимодействия электронного пучка с образцом.

4. Была оценена скорость формирования пленок в случаях, когда азотная ловушка не использовалась, использовалась и в случае дополнительного использования охлажденной жидким азотом криопанели вблизи поверхности образца. Скорости роста при этом составили примерно 2.9, 1.9 и 0.25 nm/s соответственно.

Авторы выражают свою благодарность за оказанную в исследованиях помощь П.Н. Брункову за проведение АСМ-измерений и А.В. Нащекину за исследования на растровом электронном микроскопе.

Работа выполнена с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“.

Список литературы

- [1] Кузнецова. Я.В. Особенности катодоллюминесценции полупроводниковых структур на основе AlInGaN. ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2013. 70 с.
- [2] Загорянская М.В., Конников С.Г., Загорянский А.Н. // Приборы и техника эксперимента. 2004. № 4. С. 62–69.
- [3] Kuznetsova Ya.V., Zamoryanskaya M.V. // Sol. Stat. Phenom. Vol. 205–206. P. 435.
- [4] Toth M., Fleisher K., Phillips M.R. // MRS Internet J.N.S.R. 1998. Vol. 537. P. G3 30.