МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Омский государственный технический университет»

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Учебное текстовое электронное издание
локального распространения

*Рекомендовано редакционно-издательским советом
Омского государственного технического университета*

Омск
Издательство ОмГТУ
2021

Сведения об издании: 1, 2

© ОмГТУ, 2021

Составители: *П. М. Корусенко*, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики;
С. Н. Несов, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры физики;
А. И. Блесман, канд. техн. наук, доцент кафедры физики

Рецензент *Д. А. Негров*, канд. техн. наук, доцент кафедры
машиностроения и материаловедения

Методы получения тонкопленочных покрытий : метод. указания к лаб. работам / Минобрнауки России, Ом. гос. техн. ун-т ; сост.: П. М. Корусенко, С. Н. Несов, А. И. Блесман. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 2021. – 1 CD-ROM (1,79 Мб). – Систем. требования: процессор с частотой 1,3 ГГц и выше ; 256 Мб RAM и более ; свободное место на жестком диске 300 Мб и более ; Windows XP и выше ; разрешение экрана 1024×768 и выше ; CD/DVD-ROM дисковод ; Adobe Acrobat Reader 5.0 и выше. – Загл. с титул. экрана.

Издание содержит основной теоретический материал и практические рекомендации для выполнения лабораторных работ по магнетронному напылению тонких пленок, анализу их посредством электронной оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также по определению микротвердости данных пленок.

Предназначено для студентов направления 28.03.02 «Наноинженерия».

Редактор *М. А. Болдырева*
Компьютерная верстка *Е. В. Макарениной*

Сводный темплан 2021 г.
Подписано к использованию 12.07.21.
Объем 1,79 Мб.

© ОмГТУ, 2021

ПРЕДИСЛОВИЕ

Тонкие пленки широко применяются в качестве функциональных, упрочняющих, проводящих и диэлектрических материалов при формировании контактов, в микроэлектронике, при создании светофильтров, элементной базы оптоэлектроники, в современных литографических процессах и др. Поэтому понимание особенностей их нанесения на различные подложки и характеризация данных пленок с использованием физико-химических методов анализа является актуальной и востребованной задачей современного материаловедения и нанотехнологий.

Рабочей программой для обучающихся по направлению 28.03.02 «Наноинженерия» предусмотрено выполнение лабораторных работ по теме «Методы получения тонкопленочных покрытий» для практического закрепления теоретических знаний.

Настоящее издание содержит теоретические сведения и практические рекомендации для выполнения лабораторных работ по магнетронному напылению тонких пленок, анализу их посредством электронной оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, а также по определению микротвердости данных пленок.

Для проверки сформированности компетенций обучающихся в издание включены контрольные вопросы к лабораторным работам.

Все студенты, приступая к выполнению лабораторных работ, должны ознакомиться с правилами работы в лаборатории кафедры и расписаться в журнале по технике безопасности.

Работы проводятся только с разрешения преподавателя.

Все электроприборы должны быть заземлены.

Студенты обязаны осторожно обращаться с приборами и оборудованием.

По окончании работы приборы необходимо отключить от сети.

Лабораторная работа 1

МАГНЕТРОННОЕ НАНЕСЕНИЕ ПЛЕНОК

Цель работы: изучить устройство и работу установки магнетронного напыления, а также провести оценку влияния обратнорассеянных атомов и ионов рабочего газа на особенности формирования тонкой пленки.

Оборудование и материалы: установка ADVAVAC VSM-200, ПК для проведения симуляций.

Теоретические сведения

Одним из наиболее распространенных методов получения пленок и покрытий в вакууме является термическое испарение. Однако данный метод имеет существенные недостатки: неоднородность по толщине пленок, нанесенных на большие площади; высокая инерционность процессов термоиспарения; трудности с получением пленок ряда сплавов, соединений, тугоплавких металлов и, наконец, недостаточная прочность сцепления пленки с подложкой. Стремлением к минимализации негативных процессов обусловлен интерес к получению тонких пленок с использованием ионной бомбардировки и разработка широкого класса установок для этого. Ионно-плазменные методы позволяют получать пленки различных металлов, в том числе и тугоплавких, композиционных сплавов, диэлектриков, полупроводников, т. е. практически всех материалов, используемых в микроэлектронике. Методы эти безынерционны, адгезия пленочных покрытий значительно выше, чем при термическом испарении в вакууме. В работах [1, 2] рассмотрены и другие достоинства ионно-плазменных методов.

Простейшей распылительной установкой является обычная диодная система с тлеющим разрядом. Но из-за высоких давлений, при которых происходит процесс, определяемый областью существования тлеющего разряда, практического применения подобные установки не нашли. Для этого процесса характерны: неконтролируемый состав получаемых пленок, малые скорости их образования, трудности в регулировании самого

процесса. Действительно, в тлеющем разряде постоянного тока движение распыляемых частиц имеет диффузионный характер, велико явление обратной диффузии; ионы, бомбардирующие катод, имеют большой разброс по энергиям и неопределенный угол падения. Нельзя независимо друг от друга изменять плотность ионного тока и величину давления газа в системе. Чтобы поддерживать разряд (проводить процесс) при меньших давлениях газа, необходимо повысить эффективность его ионизации имеющимся числом электронов. Этого можно достичь, если тлеющий разряд зажигать в скрещенных магнитном и электрическом полях. Магнитное поле, воздействуя на тлеющий разряд, изменяет главным образом характер движения электронов. Под действием магнитного поля электроны совершают сложные циклоидальные движения по замкнутым траекториям вокруг силовых линий поля. Вблизи поверхности мишени с увеличением напряженности магнитного поля радиус спирали уменьшается. Как следствие, возрастает эффективная длина пути, проходимого электронами. В результате многократных столкновений электронов с атомами рабочего газа (обычно аргона) резко увеличивается степень ионизации газа и возрастает плотность ионного тока (примерно в 100 раз по сравнению с диодными распылительными системами без магнитного поля), что приводит к существенному (в 50–100 раз) увеличению скорости распыления материала мишени. Поскольку магнитное поле увеличивает траекторию движения электронов, то, как уже говорилось, возрастает число их столкновений с атомами газа, и можно считать, что наложение магнитного поля эквивалентно увеличению давления газа. В первом приближении эквивалентное давление $p_э$ можно представить следующим образом:

$$p_э = p_o \cdot \omega_e \cdot \tau_e, \qquad (1)$$

где p_o – рабочее давление при отсутствии магнитного поля; ω_e – циклотронная частота электрона; τ_e – время между столкновениями электрона с атомами рабочего газа. Как показывают расчеты, в типичных магнетронных распылительных системах (МРС) $\omega_e \cdot \tau_e = 300$.

Эффективность процесса плазмообразования в МРС в 5–6 раз выше, чем в диодных без магнитного поля. Энергетическая эффективность процесса распыления, определяемая зависимостью коэффициента распыления от энергии ионов, имеет максимальное значение в диапазоне 300–500 эВ. Давление рабочего газа лежит при этом в пределах от 0,3 до 1,5 Па, разрядный ток составляет 0,25–100 А.

Основными достоинствами МРС являются их универсальность (можно получать пленки любых материалов), высокая скорость распыления и возможность ее регулирования в широких пределах. Получаемые пленки имеют высокую чистоту, низкую пористость и высокую адгезию к подложке. Однако в МРС невысокий коэффициент использования материала мишени (25 % для плоской мишени), и для его увеличения необходимо усложнять либо форму мишени, либо конструкцию магнитной системы. На поверхности мишени (или между мишенью и анодом) возможно возникновение сильноточных дуг вследствие структурных неоднородностей, а также наличия на поверхности мишени загрязнений или окисных пленок. Существует большое число разнообразных конструкций магнетронных устройств, различающихся способами создания магнитного поля (в некоторых случаях его конфигурацией), конструкцией катодного узла и геометрией мишени [1, 2].

Для нанесения тонких пленок обычно используют плоские (планарные) магнетроны (источники магнетронного распыления), состоящие из следующих основных частей: катодного узла, магнитного блока и анода.

Катодный узел является важнейшим элементом МРС. Он состоит из мишени, выполненной из распыляемого материала, и ее водоохлаждаемого держателя. Существует много конструкционных вариантов катодных узлов с прямым или косвенным охлаждением проточной водой. Прямой контакт проточной воды с тыльной стороной мишени обеспечивает максимальную эффективность процесса охлаждения, но применение этого способа ограничено из-за опасности прорыва воды при образовании трещины в мишени или при чрезмерном увеличении зоны эрозии.

Магнитная система состоит из магнита, создающего поле с требуемой индукцией, и полюсных наконечников, непосредственно примыкающих к мишени и обеспечивающих формирование магнитного поля требуемой конфигурации. В качестве источников магнитного поля чаще всего применяются постоянные магниты на основе бариево-стронциевых ферритов, сплавов кобальта с редкоземельными элементами. У этих материалов высокая коэрцитивная сила и остаточная индукция; они могут длительно сохранять эти параметры в нормальных условиях распыления. Ферритовые магниты не подвержены коррозии, что позволяет располагать их внутри водоохлаждаемого катодного узла. Кроме постоянных магнитов, применяют и электромагниты, но значительно реже. Необходимость дополнительного сильноточного источника для питания обмоток электромагнита, высокие требования к надежности электрической изоляции, усложняющие конструкцию катодного узла, и некоторые другие факторы приводят к тому, что в промышленных установках для осаждения пленок с помощью МРС предпочитают использовать постоянные магниты.

В нашей лаборатории получение пленок методом магнетронного распыления производится на установке, схема которой представлена на рис. 1.

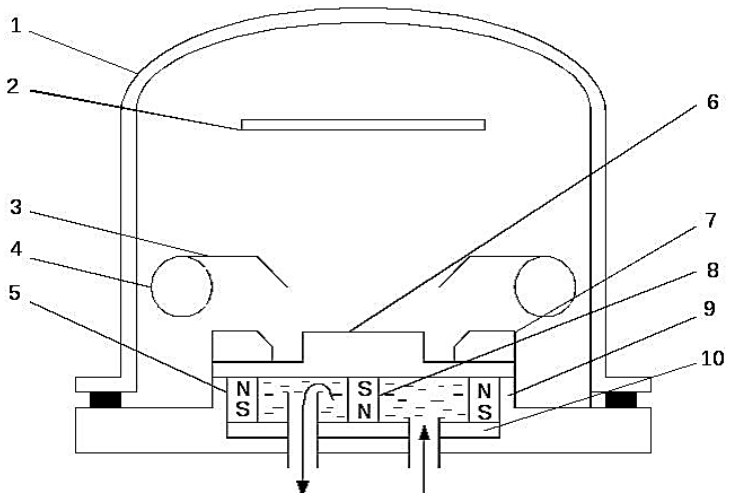


Рис. 1. Магнетронная распылительная система:
1 – стеклянный колпак; *2* – подложкодержатель; *3* – дополнительный электрод; *4* – анод; *5* – периферийные магниты; *6* – катод; *7* – фланец; *8* – центральный магнит; *9* – корпус магнетрона; 10 – основание магнитного блока

Принципиальная схема и описание установки

Магнетронная распылительная система (рис. 1) смонтирована на металлическом фланце *7*, соединенном с вакуумной системой трубопроводом. Распыляемая мишень (катод) *6* толщиной 10 мм и диаметром рабочей части 50 мм изготовлена из меди вакуумной плавки и закреплена на корпусе магнетрона *9* через резиновое уплотнение прижимным фланцем. Постоянное магнитное поле создается магнитным блоком, состоящим из центрального *8* и периферийных *5* постоянных магнитов, закрепленных на основании блока *10*, изготовленного из магнитомягкого материала.

Магнитный блок создает над поверхностью катода магнитное поле (порядка 0,02–0,05 Тл). Составляющая этого поля параллельна плоскости катода. Мишень магнетрона имеет принудительное охлаждение проточной водой. Анод *4* изготовлен из латунной трубки и также охлаждается проточной водой. Расстояние от катода до анода составляет 25 мм. Анод и корпус магнетрона закреплены на фланце с помощью изолирующих стоек (на рисунке не показаны).

Подложкодержатель *2* расположен от мишени на расстоянии, которое можно изменять в пределах от 35 до 90 мм. Стеклянная подложка закрепляется на подложкодержателе с помощью зажимов так, чтобы обеспечивался хороший тепловой контакт подложки с подложкодержателем. Подложкодержатель имеет нулевой потенциал, т. е. заземлен. Между подложкодержателем и мишенью магнетрона расположен дополнительный горообразный электрод *3* диаметром 140 мм, изготовленный из меди. Медные трубки охлаждения анода и мишени магнетрона, являющиеся одновременно электрическими выводами этих электродов, изолированы от фланца керамическими изоляторами и герметизированы клеем К-400. Вывод дополнительного электрода также изолирован и герметизирован. Напуск атмосферного воздуха и рабочих газов осуществляется через трубку, выходной конец которой расположен во фланце магнетронного узла. Давление рабочего газа устанавливается с помощью натекателя.

Вакуумная схема экспериментальной установки (рис. 2) состоит из рабочей камеры, системы откачки, системы напуска рабочих газов и средств измерения давления.

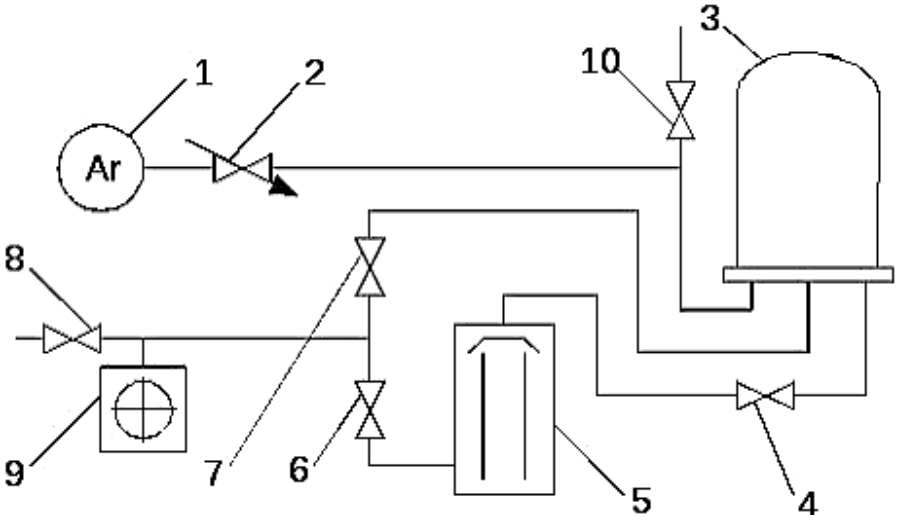


Рис. 2. Вакуумная схема экспериментальной установки:
1 – емкость с рабочим газом; *2* – натекатель; *3* – рабочая камера;
4 – кран «Диффузионный насос»; *5* – диффузионный насос;
6 – кран «Форвакуумный насос»; *7* – кран «Байпас»; *8* – клапан напуска воздуха;
9 – форвакуумный насос; *10* – напуск воздуха в рабочую камеру

Откачка системы осуществляется форвакуумным насосом типа 2НВР- 5ДМ (*9*) и диффузионным насосом типа Н-5С-М (*5*) до давления 10^{-1} мм рт. ст. Напуск плазмообразующего газа производится с помощью натекателя *2*. Давление остаточных и рабочих газов измеряется вакуумметром ВИТ-3 с термопарным датчиком типа ПМТ-2.

Влияние упругоотраженных от мишени атомов и ионов рабочего газа на особенности формирования тонкой пленки

Энергия атомов металлов либо их оксидов, осаждаемых на подложку в процессе магнетронного распыления, лежит в диапазоне 3–10 эВ, а, по некоторым данным, может достигать ~ 30 эВ [3, 4]. Процесс термализации атомов при достижении подложки может приводить к формированию

структурных дефектов, а также образованию химических соединений, что приводит к повышению адгезии осаждаемых частиц к подложке. Кроме того, в [3, 4] показано, что подложка в процессе ионного распыления подвергается значительному воздействию упругоотраженных от мишени атомов и ионов рабочего газа. Их энергия составляет несколько десятков электронвольт (может доходить до ~ 100 эВ), а доля таких атомов и ионов может достигать ~20 % от всех атомов, попадающих на мишень. Указанные эффекты приводят к значительной термодинамической неравновесности процессов осаждения, в результате чего формируемые слои оксидов металлов обладают дефектной структурой и неоднородным химическим составом [5].

Порядок выполнения работы

1. Подготовить стеклянную подложку для нанесения тонкой пленки. Для этого очистить подложку от органической и неорганической примеси содой, затем протравить в хромовой смеси. С помощью краевого угла смачивания определить чистоту подложки.
2. Установить подложку на подложкодержателе.
3. Закрыть колпак.
4. Включить электропитание установки.
5. Включить водяное охлаждение диффузионного насоса.
6. Вакуумные краны привести в следующее положение: «Натекатель» закрыт, «Байпас» открыт, краны «Форвакуумный насос» и «Диффузионный насос» закрыты.
7. Тумблером «Форвакуумный насос» включить форвакуумный насос. При этом загорается индикатор «Форвакуумный насос включен».
8. При достижении давления в системе 10^{-1} мм рт. ст. или 12 делений по шкале вакуумметра ВИТ-3 тумблером «Диффузионный насос» включить диффузионный насос. При этом загорается индикатор «Диффузионный насос включен».

9. Вакуумные краны привести в следующее положение: «Натекатель», «Байпас» закрыты, краны «Форвакуумный насос» и «Диффузионный насос» открыты.

10. Откачать систему до предельного вакуума (примерно 10^{-1} мм рт. ст.). Строго следить за напором воды.

11. С помощью натекателя установить требуемое давление рабочего газа (примерно $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.).

12. Включить напряжение тумблером «Высокое напряжение». При этом загорается индикатор «Высокое напряжение включено».

13. Поворачивая ручку лабораторного автотрансформатора (ЛАТРа), установить требуемое напряжение зажигания, т. е. зажечь разряд. С этого момента начинается процесс распыления мишени и осаждения пленки на подложке.

14. После получения пленки нужной толщины напряжение на мишени ручкой ЛАТРа уменьшить до нуля. Выключить напряжение тумблером «Высокое напряжение».

15. «Промыть» вакуумную камеру рабочим газом до остывания подложки, т. е. после выключения разряда в течение 5 мин не закрывать натекатель.

16. Закрыть натекатель и кран «Диффузионный насос».

17. Переключить трехходовой кран на емкости с рабочим газом на подачу воздуха.

18. Открыть натекатель, напустить воздух под колпак.

19. Поднять колпак и извлечь подложку.

20. Закрыть колпак.

21. Выключить насос тумблером «Диффузионный насос».

22. Через 25–30 мин закрыть краны «Диффузионный насос» и «Форвакуумный насос», выключить форвакуумный насос тумблером «Форвакуумный насос».

23. Перекрыть воду.

24. Отключить установку от электросети.

При проведении серии экспериментов смена подложки происходит без выключения насосов. Для этого после п. 18 выполняется следующая последовательность действий:

1. Поднять колпак, снять подложку с пленкой и установить чистую подложку.

2. Закрыть колпак.

3. Привести краны в следующее положение: «Натекатель», «Диффузионный насос», «Форвакуумный насос» закрыты, «Байпас» открыт. Трехходовой кран на емкости с рабочим газом переключить на подачу рабочего газа.

4. При достижении давления в системе 10^{-1} мм рт. ст. перейти к п. 9 и далее по порядку.

Контрольное задание

Провести расчеты проникновения ионов в пленку и определить область модифицирования с использованием программного пакета SRIM. Данный программный пакет предназначен для моделирования физических процессов возникновения каскадов радиационных дефектов при облучении.

Для этого необходимо выполнить ряд действий:

1. Скачать программный пакет SRIM (версия 2013) по следующей ссылке: http://www.srim.org/SRIM/SRIMLEGL.htm.

Использовать стандартную версию (10 Мб).

2. Запустить файл TIN.exe.

3. В секциях «Target Layers» и «Inputs elements to layer» программы заполнить данные: значения плотности материала (задается в зависимости от номера бригады) и толщины слоя.

Бригада № 1. Пленка CuO. Толщина пленки 2 нм (вариант 1), толщина пленки 10 нм (вариант 2). Подложка – монокристаллический кремний (15 нм), задается в секции «Target Layers».

Бригада № 2. Пленка SnO_2. Толщина пленки 4 нм (вариант 1), толщина пленки 12 нм (вариант 2). Подложка – алюминий (15 нм), задается в секции «Target Layers».

Бригада № 3. Пленка Si. Толщина пленки 3 нм (вариант 1), толщина пленки 13 нм (вариант 2). Подложка – платина (15 нм), задается в секции «Target Layers».

Бригада № 4. Пленка аморфного углерода. Толщина пленки 6 нм (вариант 1), толщина пленки 22 нм (вариант 2). Подложка – золото (15 нм), задается в секции «Target Layers».

4. Сделать расчет продольного и поперечного пробега ионов рабочего газа (аргона) с вариацией энергии: 30, 50, 100 эВ.

5. Выставить значение «autosave at ion» равным 1000. Это количество симуляций.

6. Нажать кнопку «Save input& Run Trim».

7. Расчетные данные занести в таблицу.

8. Сохранить рисунок.

Ниже приведен пример заполнения данных для пористого кремния (рис. 3).

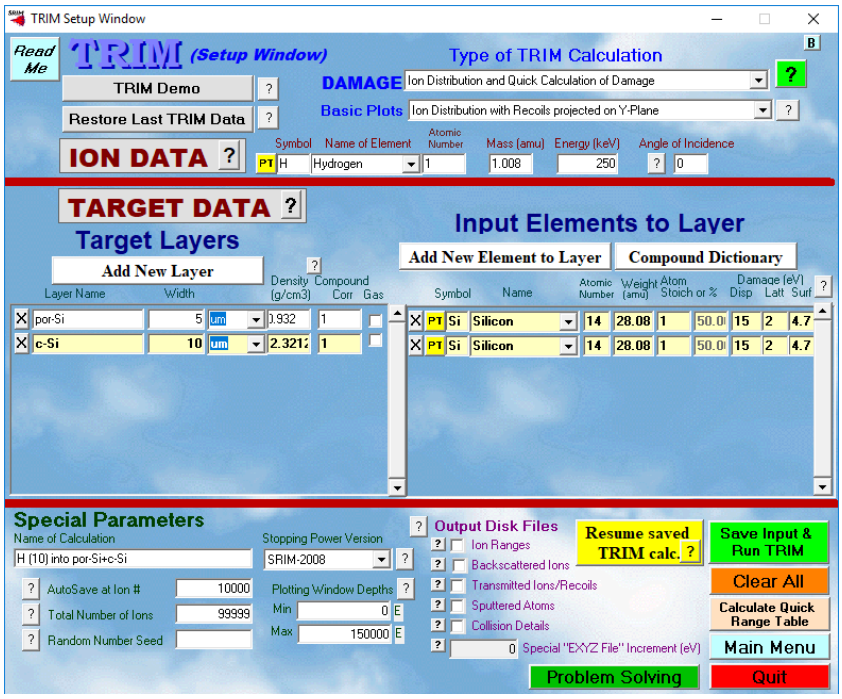


Рис. 3. Общий вид ПО SRIM и заполненные данные для пористого кремния

Содержание отчета

1. Тема работы, ее цель.
2. Краткая теория магнетронного распыления.
3. Описание последовательности действий по этапам.
4. Краткое описание программы SRIM и ее возможностей.
5. Общий рисунок (рис. 4), иллюстрирующий слоевую структуру вашего образца, с указанием области модифицирования ионами аргона.

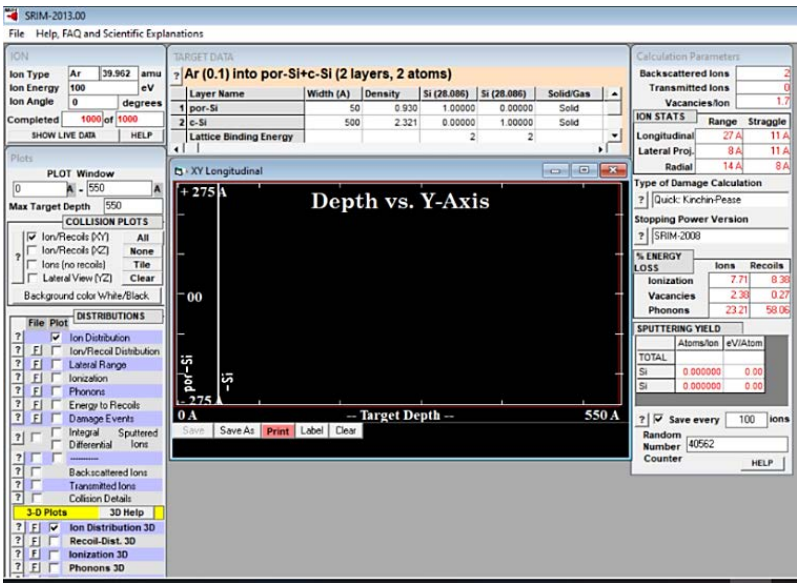


Рис. 4. Потери ионов при столкновении с пленкой

6. Результаты вычислений проникновения ионов в пленку (рис. 5) и определение области модифицирования с использованием SRIM (данные занести в табл. 1).

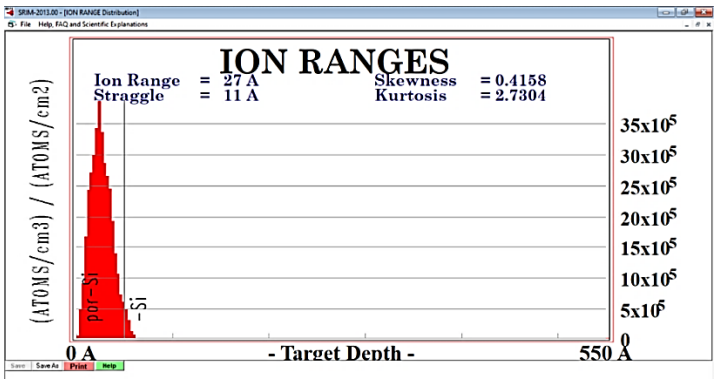


Рис. 5. Потери ионов при столкновении с пленкой

Таблица 1

Данные моделирования воздействия ионами аргона на пленку … толщиной … нм, выращенной на подложке … толщиной … нм

Энергия, эВ	Продольный пробег (Long.), нм	Латеральный пробег (Lat. Project), нм
Толщина пленки … (первый вариант)		
30		
50		
100		
Толщина пленки … (второй вариант)		
30		
50		
100		

7. Итог работы. На основе данных (пп. 5–6) оценить, на какой толщине пленки располагается максимум энерговыделения; оценить долю ионов, тормозящихся в подложке; сделать вывод о том, как энергия упругоотраженных ионов рабочего газа при магнетронном напылении влияет на формируемую пленку.

Контрольные вопросы

1. Особенности метода магнетронного распыления по сравнению с методом термического нанесения пленок.

2. Какую информацию можно получить с использованием программы SRIM?

3. Как латеральный и продольный пробеги связаны с энергией обратноотраженных ионов рабочего газа?

Лабораторная работа 2

АНАЛИЗ СПЕКТРОВ ОЖЕ-ЭЛЕКТРОНОВ. КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ТОНКИХ ПЛЕНОК

Цель работы: изучить физические основы и метод электронной оже-спектроскопии; провести качественный и количественный элементный анализ поверхности пленок; построить и проанализировать профиль распределения элементов по глубине.

Оборудование и материалы: аналитический комплекс исследования поверхности LAS-3000 (Riber), пленка на подложке, полученная в лабораторной работе 1.

Теоретические сведения

Оже-электронная спектроскопия (ОЭС) является наиболее используемым методом определения химического состава поверхности твердого тела. Данный метод применяется для решения широкого спектра фундаментальных и прикладных проблем. Оже-электронная спектроскопия – это современная методика анализа поверхности, основанная на использовании первичного сфокусированного электронного пучка с энергиями, обычно составляющими от 2 до 10 кэВ, для зондирования поверхности твердого материала. Состав и концентрация элементов на поверхности образцов определяются по энергии и интенсивности наблюдаемых оже-пиков [6–12].

Рассмотрим процессы, происходящие в твердом теле под действием первичных электронов. Так, имеет место *упругое рассеяние электронов* на потенциале электронных оболочек атомов. Электроны, покинувшие образец после одного или нескольких актов упругого рассеяния, имеют ту же энергию, что и первичные электроны.

Часть энергии первичных электронов (рис. 6) может быть передана в результате неупругого рассеяния электронам внутренних оболочек ато-

мов, в результате чего последние вместе с неупругорассеянными первичными электронами могут эмитироваться с поверхности твердого тела. Эти электроны называют *вторичными*, их количество в спектре быстро падает с ростом энергии.

Образовавшаяся за счет неупругого столкновения вакансия на оболочке атома через короткое время ($\tau \sim 10^{-16}$ с) заполняется электроном одного из вышележащих уровней. Избыток энергии может пойти на испускание *рентгеновского кванта*[1] или может быть передан третьему электрону (оже-электрону), который может быть испущен атомом [6–12].

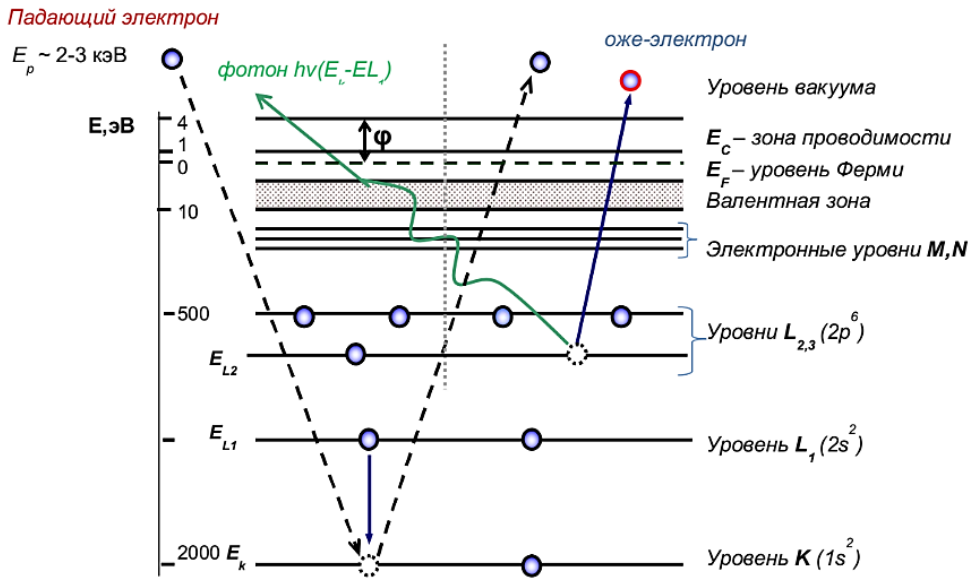


Рис. 6. Схема процесса возбуждения электронов, приводящего к образованию характеристического рентгеновского излучения (обозначен зеленым цветом) или оже-электронов (обозначен синим цветом)

Электрон, представленный на рис. 6, испускается в вакуум с энергией

$$E = E_K - E_{L_1} - E_{L_2} - U \cdot (L_1, L_2), \qquad (2)$$

где слагаемое U учитывает, что в конечном состоянии атом оказывается дважды ионизованным в результате образования вакансий на уровнях L_1 и L_2.

[1] Спектр эмиссии рентгеновских квантов является характеристичным и может быть использован для химического анализа; соответствующий метод называют рентгеновской эмиссионной спектроскопией.

Он учитывает увеличение энергии связи L_2-электрона, когда удален L_1-электрон, и L_1-электрона при наличии вакансии на уровне L_2. Точное вычисление слагаемого $U(L_1, L_2)$ затруднено, однако часто используют эмпирическое соотношение, достаточно хорошо согласующееся с экспериментальными результатами [6–12].

На рис. 7 представлен типичный спектр электронов, испускаемых твердым телом под действием пучка высокоэнергетических первичных электронов с энергией E_{P}. На нем обычно наблюдаются сильный пик упругорассеянных электронов с максимумом около E_{P} и низкоэнергетическая полоса вторичных электронов. Оже-электроны дают небольшие пики на кривой энергетического распределения N(E) на сильном фоне вторичных электронов. Выделение спектра оже-электронов на этом фоне представляет собой весьма трудную экспериментальную задачу. Метод, при котором возбуждаемые электронным пучком оже-электроны используются для идентификации компонентов на поверхности, был предложен в 1953 г., однако широкое применение оже-спектроскопии для химического анализа началось после 1968 г., когда было предложено дифференцировать кривые энергетического распределения N(E) для подавления фона вторичных и неупругорассеянных оже-электронов. На рис. 8 в качестве примера приведен оже-спектр серебра в интегральной и дифференциальной форме [6–12].

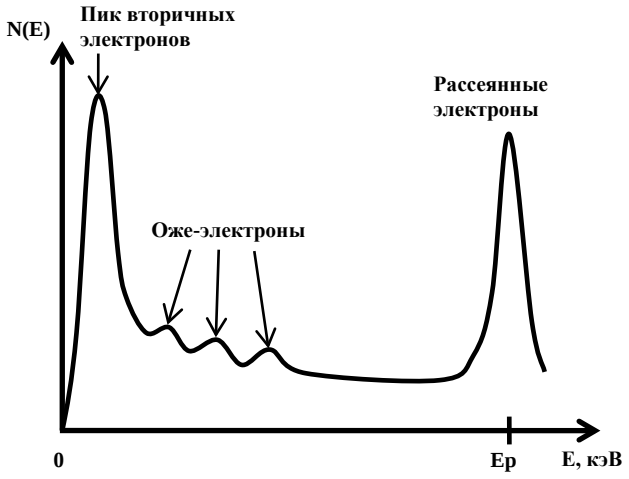
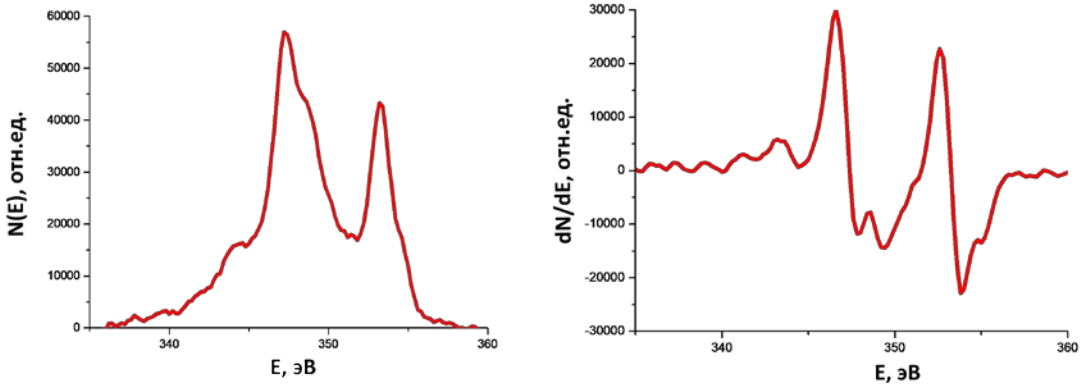


Рис. 7. Типичный спектр вторичных, рассеянных и оже-электронов



а *б*

Рис. 8. Оже-спектр серебра (Ag):
а – интегральный N(E) вид; *б* – дифференцированный dN/dE вид

Метод ОЭС, как и другие методы электронной спектроскопии, позволяет получать информацию только о составе приповерхностных слоев образца. Причиной этого является малая средняя длина свободного пробега электронов с энергией, типичной для оже-электронов (50–2000 эВ), вследствие их интенсивного неупругого рассеяния в твердом теле. Оже-электроны, отдавшие энергию на возбуждение плазменных колебаний, на возбуждение внутренних оболочек или на межзонные переходы, исключаются из наблюдаемых характеристических оже-пиков и становятся частью почти однородного фона вторичных электронов, на который накладываются оже-пики. Фактически, эмиссия за пределы твердого тела оказывается заметной только для оже-электронов, испущенных атомами поверхности и приповерхностных слоев (2–5 монослоев). В силу этого метод ОЭС чувствителен к составу атомов на поверхности и нескольких приповерхностных слоев образца [6–12].

Методика подготовки образцов

Перед проведением исследований методом оже-электронной спектроскопии поверхность образца необходимо специальным образом подготовить. Как было сказано выше, оже-электроны эмитируются из поверхностного слоя (толщиной порядка 0,5–5 нм). Следовательно, при наличии на поверхности образца адсорбата и/или окисла спектр будет содержать

линии адсорбата (в частности, углерода) и кислорода, информация о составе анализируемого образца будет искаженной [12].

Существует ряд способов препарирования поверхности.

1. Термический отжиг в вакууме позволяет для некоторых веществ, не критичных к высоким температурам, удалить как пленку адсорбата, так и оксидную пленку.

2. Скалывание образца в вакууме позволяет получить моноатомно-чистую поверхность. Этот метод особенно хорошо подходит для анализа монокристаллов, имеющих плоскость спайности, таких, например, как GaAs.

3. Ионное травление – стандартный метод очистки поверхности от загрязнений и окисла. Заключается в распылении поверхностного слоя твердого тела под действием бомбардировки ионами инертного газа (обычно Ar) с энергией ~ 5 кэВ, для чего в состав оже-спектрометра обычно входит ионная пушка [12].

Ионное травление в ОЭС используется не только для очистки поверхности образцов перед измерением, но и для получения профилей изменения состава образца по глубине. Ионный пучок создает на поверхности образца кратер (рис. 9), диаметр которого (обычно 5–20 мм) намного больше диаметра электронного зонда (~0,5 мм).

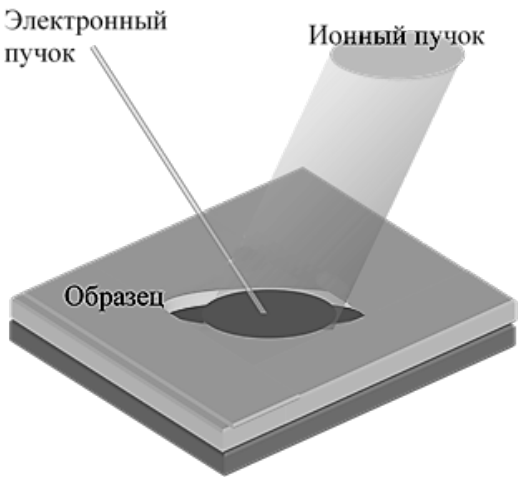


Рис. 9. Послойный элементный анализ методом ОЭС с ионным травлением [12]

Профиль концентрации по глубине получают путем непрерывной регистрации элементного состава на дне кратера в ходе распыления (или после прекращения травления). Ионная бомбардировка, проводимая одновременно с электронной, оказывает малое влияние на оже-анализ, поскольку число вторичных электронов, возбуждаемых ионным пучком, намного меньше, чем при возбуждении первичным электронным пучком.

Непрерывная регистрация спектра в процессе ионного травления применяется также для контроля очистки поверхности. Уменьшение и последующее исчезновение линии углерода (если углерод не входит в состав исследуемого образца) свидетельствует об удалении адсорбата, кислорода – о полном стравливании окисла [12].

Качественный и количественный анализ

Качественный оже-анализ заключается в получении обзорного спектра образца, зарегистрированного в диапазоне кинетических энергий 0–1000 эВ. Выбор данного энергетического диапазона обусловлен тем, что большинство элементов имеют основные оже-переходы в этом интервале энергий. На основе качественного анализа определяется элементный состав образца. После качественного анализа осуществляется количественный анализ, позволяющий определить химический состава образца путем расчета атомных концентраций из определенных интенсивностей оже-пиков соответствующих элементов, наблюдаемых в обзорном спектре. В случае анализа оже-спектра, зарегистрированного прямым путем, данные об интенсивностях пиков получают из измерений подынтегральной площади, занимаемой пиками после соответствующего вычитания базовой (фоновой) линии. В случае дифференцированного оже-спектра интенсивности пиков определяются путем вычисления полной высоты пика. Более точный количественный анализ может быть достигнут путем учета формы пиков соответствующих элементов. Наиболее простым методом проведения количественного анализа является метод коэффициентов элементной чувствительности. Данный метод основан на предположении, что

матричные эффекты можно игнорировать. Основное уравнение можно представить следующим образом:

$$C_x = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum \frac{I_i}{S_i}} \cdot 100\ \%, \qquad (3)$$

где C_x – концентрация элемента x в образце; I_x – интенсивность линии элемента x; S_x – фактор элементной чувствительности данного элемента.

Два важных преимущества такого метода – отсутствие эталонов и нечувствительность к шероховатости поверхности. Последнее объясняется тем, что все оже-пики одинаковым образом зависят от топографии поверхности [12].

Для иллюстрации метода приведем один пример. На рис. 10 показан спектр оже-электронов (в дифференцированном виде), полученный от поверхности образца из нержавеющей стали, в состав которой входят Fe, Ni и Cr.

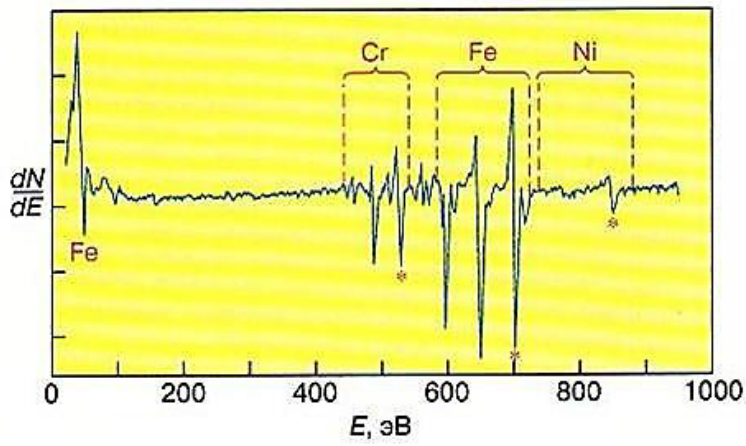


Рис. 10. Спектр оже-электронов
от поверхности нержавеющей стали

Из рисунка видно, что у хрома имеются два, а у железа три оже-пика. Для расчета были использованы наиболее интенсивные линии железа и хрома и одна-единственная линия никеля (эти линии на рисунке отмечены звездочками). В результате расчета получены следующие концентра-

ции компонентов в относительных единицах: Fe 68,0 (070,2), Ni 9,0 (9,3), Cr 22,0 (20,5). В скобках указаны истинные концентрации компонентов нержавеющей стали. Приведенный пример наглядно свидетельствует о том, что с помощью метода ОЭС достаточно быстро и с хорошей точностью может быть проведен элементный анализ приповерхностных слоев твердых тел [12].

Оборудование

Для исследования поверхности твердого тела на атомарном уровне необходимо, чтобы на протяжении эксперимента состав поверхности оставался практически неизменным, т. е. поток молекул из окружающей газовой среды на поверхность должен быть очень мал, поэтому исследования методом ОЭС проводят в сверхвысоковакуумной (СВВ) камере. На рис. 11 показан общий вид оже-электронного спектрометра, входящего в состав аналитического комплекса LAS-3000 (Riber) с базовым давлением $1 \cdot 10^{-10}$ тор. Схематическое изображение спектрометра приведено на рис. 12.

Рис. 11. Общий вид лабораторного комплекса LAS-3000

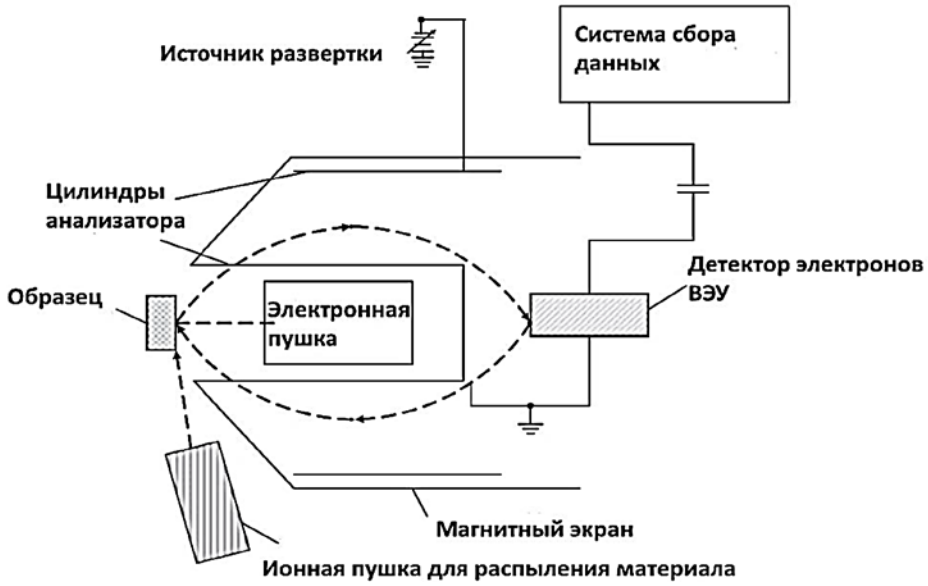


Рис. 12. Схематическое изображение оже-спектрометра, входящего в состав LAS-3000

Оже-электронный спектрометр состоит из следующих элементов: электронной пушки для формирования электронного пучка на поверхности образца; ионной пушки для очистки поверхности образца и/или ее распыления для проведения профилирования по глубине; анализатора типа цилиндрическое зеркало; детектора вторичных электронов; системы сбора данных, включающей счетчик импульсов и компьютер для управления и отображения данных. Первые четыре модуля расположены в аналитической камере с высоким вакуумом.

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с описанием лабораторной установки и ее отдельных блоков.

2. Подготовить образцы для исследований (тонкая пленка на подложке из лабораторной работы 1).

3. Под руководством преподавателя или инженера подготовить установку к работе.

4. Произвести запись оже-спектров через программный пакет ТСМ.

5. Выключить экспериментальную установку.

6. Произвести обработку полученных спектров с использованием ПО Origin Lab или Excel. Определить энергию каждого пика оже-электронов (энергия определяется по отрицательному максимуму дифференциальной кривой распределения электронов по энергии). Используя атлас оже-спектров чистых элементов или базы данных NIST (https://srdata.nist.gov/xps/), идентифицировать элементы на поверхности исследуемого образца.

7. Рассчитать в соответствии с формулой (3) атомные концентрации всех элементов, зарегистрированных в оже-спектрах. Значения коэффициентов элементной чувствительности для расчетов взять из оже-атласа [11].

8. Произвести анализ полученных результатов: сравнить энергии оже-пиков отдельных элементов с соответствующими значениями эталонных спектров, обсудить причину несоответствия, оценить чувствительность метода по отдельным элементам и т. д. Объяснить полученные результаты, сделать выводы по работе.

9. Оформить отчет по лабораторной работе.

Контрольное задание

Построить профиль распределения элементов по глубине.

Для этого необходимо выполнить ряд действий:

1. Получить от преподавателя набор данных для построения обзорных спектров образца, зарегистрированных после ионного травления на различной глубине от поверхности.

2. Построить обзорные спектры.

3. Определить энергию каждого пика оже-электронов. Используя базу данных NIST (https://srdata.nist.gov/xps/), идентифицировать элементы для всех спектров.

4. Рассчитать в соответствии с формулой (3) атомные концентрации всех элементов, зарегистрированных в оже-спектрах. Значения коэффициентов элементной чувствительности для расчетов взять из оже-атласа [11].

5. Построить профиль распределения элементов по глубине для данного образца.

Содержание отчета

1. Тема работы, ее цель.
2. Основные сведения по теории.
3. Схема экспериментальной установки и ее краткое описание.
4. Результаты измерений и расчетов. Условия эксперимента, порядок и результаты расчетов должны быть приведены в соответствующем разделе письменного отчета с исчерпывающими пояснениями. Спектр, по которому производились расчеты, прикладывается к отчету.
5. Анализ полученных экспериментальных результатов и выводы.

Контрольные вопросы

1. Сущность оже-эффекта. ОЭС как метод элементного анализа.
2. Почему в атомах H и He оже-электроны возникать не могут?
3. Глубина выхода оже-электронов.
4. Каким образом в выражении для энергии оже-электрона учитывается тот факт, что после его испускания атом оказывается дважды ионизованным?
5. Каким образом идентифицируются по оже-спектрам элементы, находящиеся на поверхности исследуемого образца?
6. Зачем используется ионное распыление поверхности образца при анализе состава твердых тел методом ОЭС?

Лабораторная работа 3

АНАЛИЗ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ. КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ТОНКИХ ПЛЕНОК

Цель работы: изучить физические основы и методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также качественного и количественного элементного анализа поверхности; построить и проанализировать профиль распределения элементов по глубине.

Оборудование и материалы: аналитический комплекс исследования поверхности LAS-3000 (Riber), программный пакет CasaXPS.

Теоретические сведения

Физические основы метода РФЭС. Принцип работы

РФЭС основан на измерении энергии фотоэлектронов, выбитых с различных энергетических уровней атомов при облучении вещества рентгеновским излучением (внешний фотоэффект). Схема метода представлена на рис. 13. В качестве источника фотонов используется УФ-лампа, рентгеновский источник или синхротронное излучение. Электроны детектируются (в большинстве случаев) электростатическим анализатором. Под действием кванта света из вещества выбиваются электроны, энергия кванта $h\nu$ в соответствии с законом сохранения энергии тратится на энергию ионизации $E_{\text{св}}$ и сообщение этому электрону кинетической энергии ($E_{\text{кин}} = m\nu/2$). Процесс фотоэлектронной эмиссии описывается уравнением

$$h\nu = E_{\text{св}} + E_{\text{кин}} + \varphi, \tag{4}$$

где $h\nu$ – энергия падающего кванта; $E_{\text{св}}$ – энергия связи валентного электрона или электрона остовного уровня; $E_{\text{кин}}$ – кинетическая энергия выле-

тевшего электрона после фотоэффекта; φ – работа выхода материала спектрометра. Поскольку величины $h\nu$ и φ известны, а $E_{кин}$ определяется экспериментально, уравнение (4) позволяет легко рассчитать $E_{св}$ [13]. На рис. 13 справа представлена диаграмма энергетических зон в твердом теле, за счет фотоэффекта электрон с внутреннего уровня инжектирует в вакуум. На рис. 13 внизу схематично показаны процессы, лежащие в основе спектральных методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектроскопии поглощения рентгеновских лучей (СПР), рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС) и оже-электронной спектроскопии (ОЭС) [13].

Как правило, процесс фотоэлектронной эмиссии рассматривается в рамках трехступенчатой модели [14, 15]. Данная модель разделяет процесс фотоэлектронной эмиссии на три этапа, которые рассматриваются независимо друг от друга.

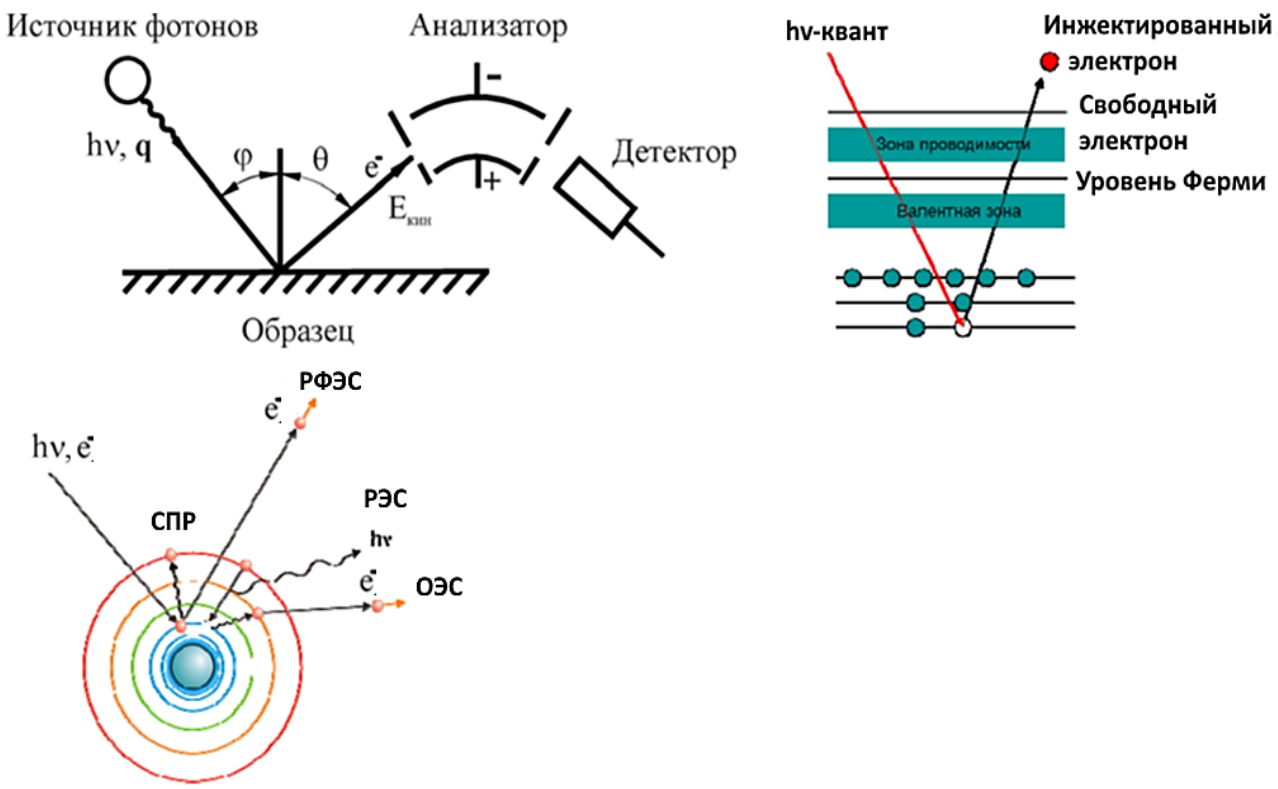


Рис. 13. Схема ФЭС-эксперимента

На первом этапе происходит возбуждение электронов твердого тела, т. е. электрон внутреннего уровня или валентной зоны поглощает энергию, передаваемую ему фотоном (или первичным электроном), и переходит в свободное возбужденное состояние выше уровня Ферми (см. рис. 13) [13].

Вторым этапом является транспорт возбужденного электрона к поверхности твердого тела. При движении электрона от места возбуждения внутри твердого тела к поверхности он может испытать несколько актов неупругого рассеяния (электрон-электронное рассеяние, электрон-фононное рассеяние и рассеяние электронов с потерями на возбуждение плазменных колебаний твердого тела). Таким образом, глубина выхода определяется процессом неупругого рассеяния электронов [13].

И последним этапом является выход фотоэлектрона в вакуум через поверхностный потенциальный барьер. Если при подходе к поверхности энергия электрона еще достаточна для преодоления энергетического барьера, то электрон выйдет в вакуум. Если электрон, подошедший к поверхности твердого тела, имеет энергию ниже высоты порога (в классическом приближении), то электрон в вакуум выйти не сможет. Энергетическая разница между уровнями вакуума и Ферми является работой выхода электрона φ. Результирующий спектр фотоэлектронов, вышедших в вакуум, имеет вид, показанный на рис. 14, и представляет собой некий фон неупругорассеянных электронов с особенностями или пиками (обусловленными электронами, которые вошли в вакуум без рассеяния), расположенными на этом фоне неупругорассеянных электронов. При этом максимальные кинетические энергии электронов в спектре соответствуют возбуждению электронов из валентной зоны и с уровня Ферми (в металлах), а особенности, обусловленные возбуждением электронов с внутренних уровней, расположены в спектре при более низких кинетических энергиях.

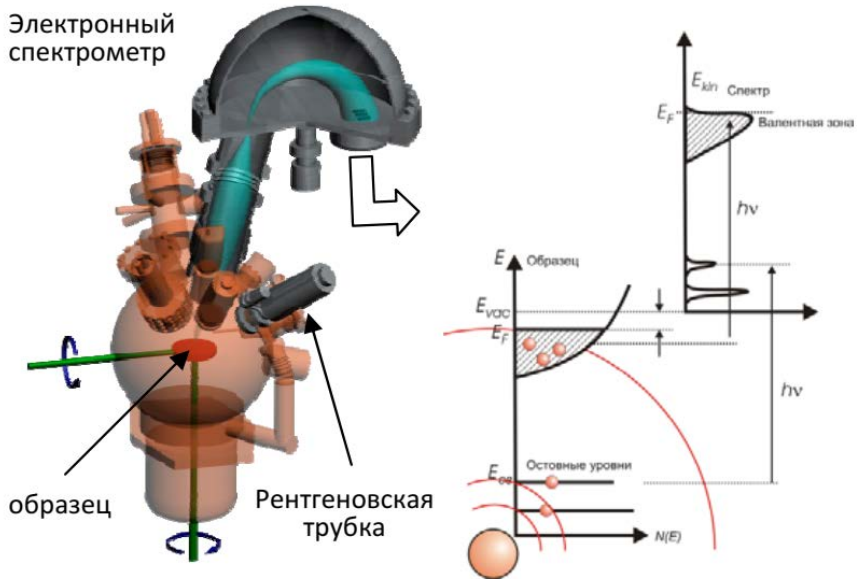


Рис. 14. Конструкция электронного спектрометра ESCALAB MK II. Связь между диаграммой энергетических состояний электронов в твердом теле и энергетическим распределением электронов фотоэмиссии [13]

Таким образом, спектр эмитированных фотоэлектронов в шкале кинетических энергий копирует энергетическое распределение электронов в твердом теле. Поскольку каждый химический элемент имеет свой набор значений $E_{\text{св}}$ для внутренних электронных уровней, то спектр фотоэлектронов отражает элементный состав вещества (кроме водорода и гелия) [16].

Экспериментально наблюдаемые РФЭ-спектры представляют собой свертку энергетического распределения фотона, электронной структуры начального и конечного состояний изучаемого образца, уширяющих эффектов времени жизни иона после фотоионизации, структуры энергетических потерь электронов при выходе из твердого тела и аппаратурной функции спектрометра [13].

На рис. 15 показан типичный обзорный РФЭС-спектр поверхности монооксида ниобия NbO. В дополнение к валентным электронам, которые определяют химическую связь в кристалле, в обзорном спектре присутствуют линии внутренних оболочек ниобия и кислорода, а также полосы, обусловленные оже-переходами электронов, инициированных фотоэмиссией электронов [13].

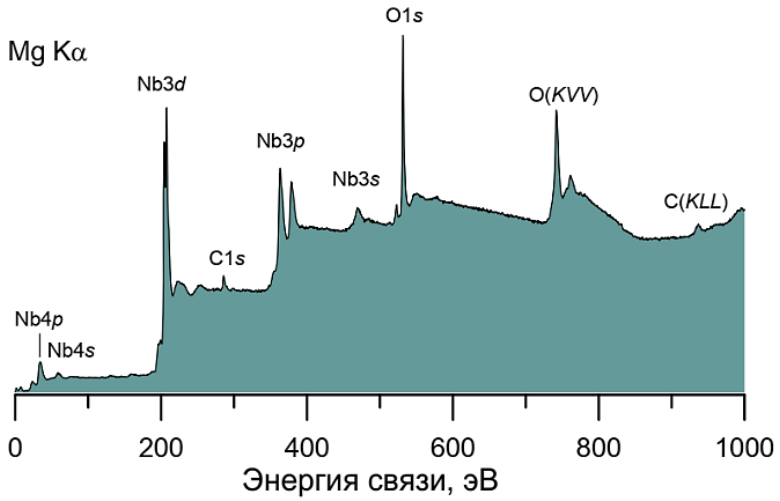


Рис. 15. Обзорный РФЭС-спектр оксида NbO [13]

При использовании лабораторного рентгеновского, например, Mg Kα-источника (1253,6 эВ) или Al Kα-источника (1487эВ) удается анализировать внутренние уровни вплоть до Nb3s-оболочки. Такой энергии фотона хватает, чтобы ионизировать электронные уровни всех элементов периодической системы, причем в большинстве случаев химический элемент регистрируется по нескольким электронным состояниям. Это очень удобно в практических измерениях, поскольку можно идентифицировать элемент по совокупности линий, а в случае количественного анализа выбирать наиболее близко расположенные уровни разносортных атомов, что повышает точность оценки состава.

Следует отметить, что глубина анализа методом РФЭС, как и методом ОЭС, не превышает 5 нм. Это обусловлено тем, что на поверхность выходят только электроны, инжектированные в тонком приповерхностном слое, определяемом длиной свободного пробега λ фотоэлектрона в изучаемом материале.

Количественный и качественный анализ

Качественный анализ – это определение химической природы компонентов исследуемой пробы. На практике задачей качественного анализа является определение положения спектральной линии, сателлитных пиков

и пиков тонкой структуры спектра и их идентификация по эталонным атласам.

Количественный анализ методом РФЭС решает задачу определения концентрации присутствующих на исследуемой поверхности элементов с указанием границ доверительного интервала или стандартного отклонения для измеренной величины содержания компонента. Точность элементного анализа определяется возможностями используемой методики анализа [17].

Если вернуться к обзорному спектру Nb (см. рис. 15), то можно заметить, что интенсивность РФЭ-спектров остовных электронных уровней элемента изменяется при переходе от одних электронных состояний к другим. Это связано с отличием в сечении фотоионизации электронов разных оболочек под действием рентгеновского излучения [13].

Одним из наиболее применяемых методов количественного РФЭС анализа так же, как и для ОЭС, является метод коэффициентов элементной чувствительности, основанный на введении эмпирически полученных факторов относительной чувствительности (ФОЧ). Концентрация элемента x в образце может быть найдена с использованием формулы (3). Только вместо интенсивности оже-линии элемента x (I_x) стоит интенсивность РФЭС-сигнала.

Интенсивность РФЭС-сигнала I_x определяется через площадь под соответствующим пиком, и точность ее оценки в значительной степени зависит от правильного вычитания фона. Наиболее простой способ его вычитания – проведение линии между выбранными точками спектра [13]. Этот способ достаточно груб, однако во многих случаях позволяет корректно учитывать фоновую составляющую. При анализе сложных спектров используют вычитание нелинейного фона методом Ширли [10], где амплитуда фоновой составляющей в точке спектра пропорциональна площади предшествующей части спектра. Один из вариантов этого метода

описан в [10] и иллюстрирован на рис. 16. В спектре такого типа величина фона в точке x определяется как

$$B(x) = \frac{(a-b)\cdot Q}{P+Q} + b, \tag{5}$$

где a и b – начальное и конечное значения фона в точках l и k; $(P+Q)$ – суммарная площадь всего пика после вычета фона (BS); Q – площадь пика от точки x до k за вычетом фона, вычисляется по методу трапеций:

$$Q = h \cdot \left[\left(\sum_{i=x}^{k} y_i\right) - 0{,}5 \cdot (y_x + y_k)\right]. \tag{6}$$

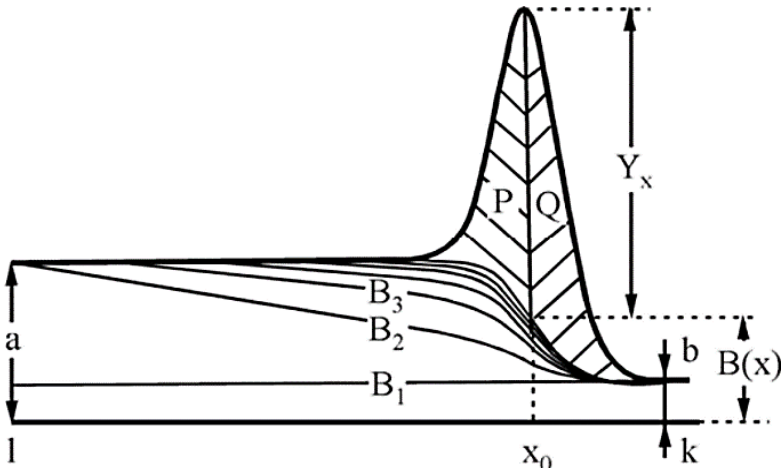


Рис. 16. Пример вычитания нелинейного фона из гипотетического РФЭ-спектра

Площадь $BS = P + Q$ вычисляется сначала для постоянного линейного фона $B_1 = b$. Полученное значение подставляется в уравнение (6) для вычисления фона B_2, который, в свою очередь, используется для определения площади $BS = P + Q$, приводящей к фону B_3, и т. д. Этот процесс повторяется до установления равенства $P = Q$. Известны другие варианты вычитания фона из РФЭ-спектров [13]. В любом случае эта операция является важнейшей при определении интенсивности сигнала (наряду с атомным фактором чувствительности S_a) и прямо влияет на точность количественных оценок состава поверхности [13].

Таким образом, от точности определения фоновой составляющей будет существенно зависеть точность вычисления концентрации элементов.

Оборудование

РФЭС, как и ОЭС, реализован в аналитическом комплексе Surface Science Center (LAS 3000) (Riber) (см. рис. 11). Более подробно с вакуумной системой и отдельными частями установки можно ознакомиться в лабораторной работе 2.

Для возбуждения рентгеновского излучения используется в основном источник с Al-анодом с энергией 1487 эВ. Съемка спектров проводится с применением анализатора типа двухкаскадного цилиндрического зеркала – МАС-2. Разрешение по энергии при регистрации спектров остовных линий обычно находится на уровне 0,1 эВ, обзорных спектров – 1,0 эВ и постоянно во всем диапазоне измеряемых энергий. Диаметр рентгеновского пучка составляет ~5 мм, а мощность источника 240 Вт. Для получения информации об изменении состава и химического состояния по толщине пленок или покрытий используется послойный РФЭС анализ, который осуществляется непосредственно в камере спектрометра. Слой покрытия стравливался пучком ионов аргона со средней энергией 3 кэВ при давлении в камере спектрометра $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ тор.

Ионное профилирование

Изучение распределения элементов по глубине производится с использованием методики ионного профилирования. Суть методики заключается в следующем: исследуемая поверхность поочередно травится ионами аргона и исследуется РФЭС. В результате получается набор фотоэлектронных спектров при разном времени травления поверхности. Время травления поверхности определяет толщину удаленного слоя. Калибровка с использованием, например, атомно-силового микроскопа позволяет получить количественную зависимость глубины протравливания от времени [16].

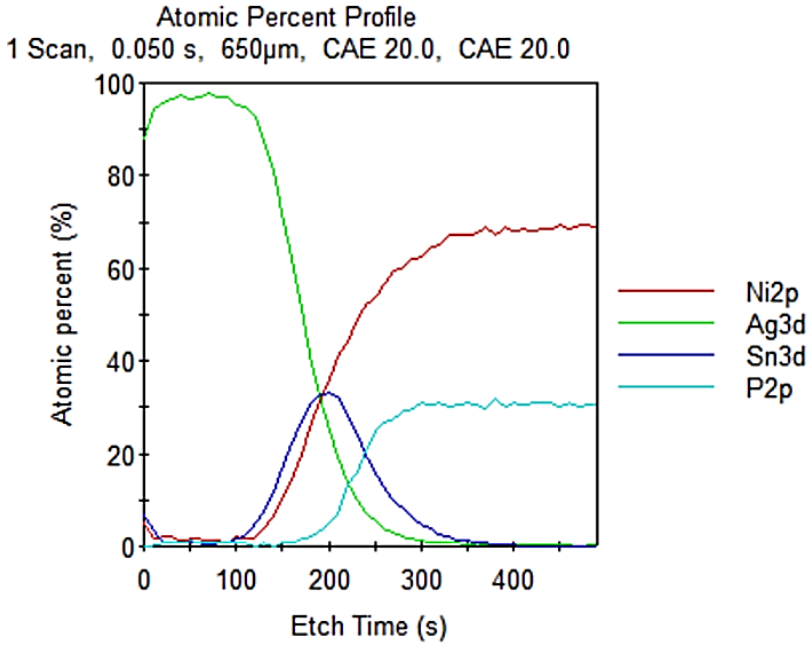


Рис. 17. Распределение элементов по глубине
(в зависимости от времени травления)
для системы с двухслойным покрытием
из химического никеля и иммерсионного серебра [16]

На рис. 17 приведен пример исследования распределения элементов по глубине с использованием методики ионного профилирования образцов, представляющих собой фольгированный медью стеклотекстолит с нанесенным двухслойным покрытием химического никеля и иммерсионного серебра. Предполагалось, что в процессе синтеза на поверхности формируется тонкий промежуточный слой фосфора, который играет роль «замка». Однако данные по распределению элементов показали, что в промежуточной области нет возрастания концентрации фосфора и что промежуточный слой, выполняющий роль «замка», не образуется. Данная методика полезна при изучении неоднородных тонкопленочных систем, когда нужна информация о геометрических характеристиках синтезируемой системы [16].

Методика анализа спектров в РФЭС

Для интерпретации спектральных данных в РФЭС используется аппроксимация фотоэлектронных линий функциями Гаусса и Лоренца. Так определяется ширина пика, интенсивность и интегральная интенсивность

(площадь под кривой). Более подробную информацию о способах обработки данных с использованием одной из наиболее часто применяемых программ для обработки РФЭС спектров CasaXPS можно получить при изучении работы [18].

Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с описанием лабораторной установки и ее отдельных блоков.
2. Подготовить образцы для исследований.
3. Под руководством преподавателя или инженера подготовить установку к работе.
4. Произвести запись РФЭС-спектров через программный пакет ТСМ.
5. Выключить экспериментальную установку.
6. Произвести обработку полученных спектров с использованием ПО CasaXPS. Определить энергию каждого РФЭС-пика (энергия определяется по максимуму пика). Используя атлас РФЭС-спектров чистых элементов [19] или базы данных NIST [20], идентифицировать элементы на поверхности исследуемого образца. При поиске через базу NIST выставлять в значении «тип энергии» энергию связи «binding energy».
7. Рассчитать в соответствии с формулой (5) атомные концентрации всех элементов, зарегистрированных в обзорных РФЭС-спектрах. Значения коэффициентов элементной чувствительности для расчетов взять из атласа.
8. На основе обработки серии обзорных РФЭС-спектров построить профили элементов по глубине.
9. Произвести анализ полученных результатов: сравнить энергии, форму РФЭС-линий отдельных элементов с соответствующими значениями эталонных спектров из атласа, оценить чувствительность метода по отдельным элементам и т. д. Объяснить полученные результаты, сделать выводы по работе.
10. Оформить отчет по лабораторной работе.

Контрольное задание

1. Получить от преподавателя набор данных для построения обзорных спектров образца, зарегистрированных после ионного травления на различной глубине от поверхности.

2. Построить обзорные спектры.

3. Определить энергию каждой фотоэлектронной линии (использовать значение максимума линии). Если линия имеет дублетный характер, при анализе использовать наиболее максимальную по интенсивности линию. Используя базу данных NIST [20] и РФЭС атлас [19], идентифицировать элементы для всех спектров.

4. Рассчитать в соответствии с формулой (3) атомные концентрации всех элементов, зарегистрированных в обзорных РФЭС-спектрах. Значения коэффициентов элементной чувствительности для расчетов взять из данных атласа.

5. Построить профиль распределения элементов по глубине для данного образца.

Содержание отчета

1. Тема работы, ее цель.
2. Физические основы метода РФЭС и принцип его работы.
3. Методика качественного и количественного анализа.
4. Результаты измерений и расчетов. Условия эксперимента, порядок и результаты расчетов должны быть приведены в соответствующем разделе письменного отчета с исчерпывающими пояснениями. Спектры, по которым производились расчеты, прикладываются к отчету. Кроме того, также прикладывается профиль распределения элементов по глубине.
5. Анализ полученных экспериментальных результатов и выводы.

Контрольные вопросы

1. На каком законе построен принцип работы РФЭС?
2. Почему методом РФЭС нельзя детектировать водород?
3. Объясните принцип образования фотоэлектрона под воздействием рентгеновского излучения.
4. Какую информацию позволяет получать метод РФЭС?
5. Какова максимальная глубина анализа методом РФЭС?
6. Рентгеновские источники. Чем обусловлен выбор Mg и Al в качестве основных материалов при изготовлении анодов?

Лабораторная работа 4

ИЗМЕРЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ ПЛЕНОК

Цель работы: ознакомиться с методикой определения микротвердости на приборе ПМТ-3; определить микротвердость тонких покрытий с учетом влияния подложки.

Оборудование и материалы: микротвердомер ПМТ-3, образцы (подложка с покрытием, подложка).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Микротвердость H_{μ} является одной из определяющих физико-механических характеристик материалов. В испытуемую поверхность вдавливают алмазную пирамиду под нагрузкой 0,02–2 Н. Микротвердость определяется по той же формуле, что и твердость по Виккерсу. Определение микротвердости производят на приборе ПМТ-3. В то же время для покрытий с толщиной < 1 мкм имеются определенные трудности в измерении микротвердости. Так, при измерении микротвердости покрытий нагрузка на индентор P должна быть тем меньше, чем тоньше слой покрытия. В свою очередь, снижение нагрузки P приводит к уменьшению размера отпечатка d.

Существует метод определения микротвердости для таких покрытий, основанный на измерении твердости в условиях статического нагружения по восстановленному отпечатку при продавливании индентором [21].

Исходя из схемы деформации (рис. 18), композицию, состоящую из основы и покрытия, можно рассматривать как двухфазную систему, в которой одной фазой является материал покрытия, второй – материал основы. Поэтому для такой композиции можно записать следующее выражение [21]:

$$HV_{\text{комп}} = n \cdot HV_{\text{пок}} + (1 - n) \cdot HV_{\text{осн}}, \qquad (7)$$

где $HV_{\text{комп}}$, $HV_{\text{пок}}$ и $HV_{\text{осн}}$ – твердости композиции, покрытия и основы соответственно; n – доля твердости покрытия в твердости композиции.

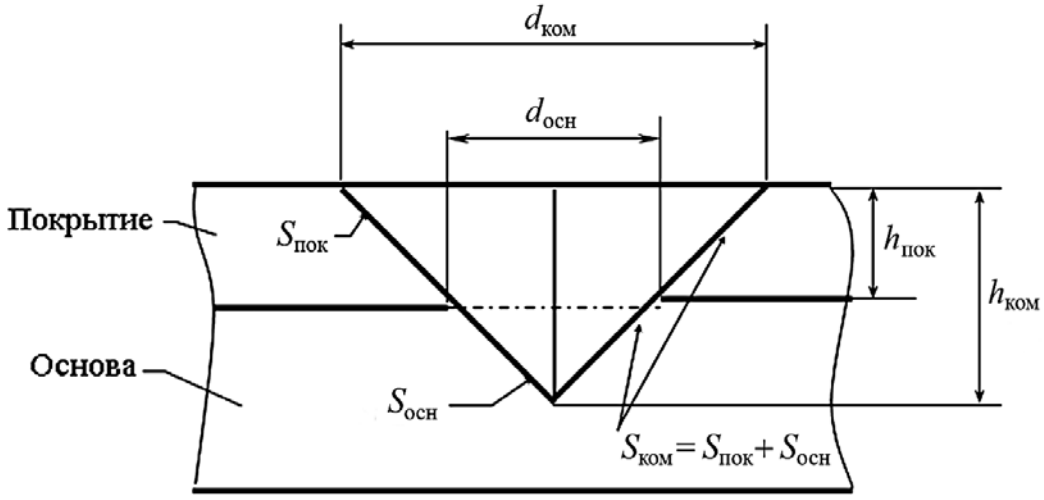


Рис. 18. Геометрические параметры отпечатка алмазной пирамиды при измерении твердости основы с покрытием: $d_{ком}$, $d_{осн}$ – диагональ отпечатка индентора, приходящаяся соответственно на композицию и основу; $S_{ком}$, $S_{осн}$, $S_{пок}$ – площадь отпечатка индентора, приходящаяся соответственно на композицию, основу, покрытие; $h_{ком}$ – толщина композиции или глубина вдавливания индентора в композицию; $h_{пок}$ – толщина покрытия [21]

Отсюда следует, что

$$HV_{пок} = \frac{HV_{комп} + (1-n)HV_{осн}}{n}. \quad (8)$$

Твердость основы может быть определена следующим образом:

$$HV_{осн} = \frac{P}{S} = 0{,}19\frac{P}{d^2}. \quad (9)$$

Значение n можно найти как отношение площади отпечатка индентора, приходящейся на покрытие $S_{пок}$, к площади всего отпечатка индентора, приходящейся на композицию $S_{ком}$:

$$n = \frac{S_{пок}}{S_{ком}}. \quad (10)$$

Однако для расчетов удобнее использовать выражение

$$n = 1 - \frac{(h_{\text{ком}} - h_{\text{пок}})^2}{h_{\text{ком}}^2}, \tag{11}$$

где значение $h_{\text{ком}}$ рассчитывают по формуле для измеряемого значения $d_{\text{ком}}$:

$$h_{\text{ком}} = 0{,}14\, d_{\text{ком}}. \tag{12}$$

Твердость покрытия определяют следующим образом:

– измеряют толщину покрытия $h_{\text{пок}}$ любым из известных способов, например электронно-микроскопическим, взвешиванием, с помощью интерферометра и т. д.;

– измеряют диагональ отпечатка d и рассчитывают, используя формулу (9), твердость материала основы $HV_{\text{осн}}$ (без покрытия);

– определяют твердость композиции $HV_{\text{комп}}$ по формуле (9).

Силу на индентор P задают таким образом, чтобы обеспечить продавливание покрытия, причем размер отпечатка d должен быть более 4 мкм. Для этого используют различные значения нагрузки P, определяют $d_{\text{ком}}$, рассчитывают $h_{\text{ком}}$ и выбирают значение P, при котором $d_{\text{ком}} > 4$ мкм и $h_{\text{ком}} > h_{\text{пок}}$;

– по формуле (11) определяют отношение n и затем по формуле (8) рассчитывают твердость $HV_{\text{пок}}$.

Описание прибора ПМТ-3

Прибор имеет массивный штатив, который обеспечивает большую устойчивость, а также приспособление для исследования в темном поле.

Прибор ПМТ-3 (рис. 19) состоит из основания *1*, выполненного в виде коробки с ребрами жесткости, к которому прикреплена цилиндрическая колонка *2* с ленточной резьбой. На колонку надет кронштейн *3*, который закреплен на ней разрезной втулкой с зажимным винтом *5* и может перемещаться с помощью кольцевой гайки *4*. Кронштейн несет тубус *6*,

в нижней части которого укреплен кронштейн индентора *7*. Сверху тубуса установлена наклонная окулярная трубка *8* и винтовой окулярный микрометр *9* или прямая трубка для фотографирования. В кронштейне *3* размещены механизмы грубой и тонкой подачи тубуса. Рукоятка тонкой подачи имеет деления, каждое из которых соответствует 0,002 мм подъема или опускания тубуса [22, 23].

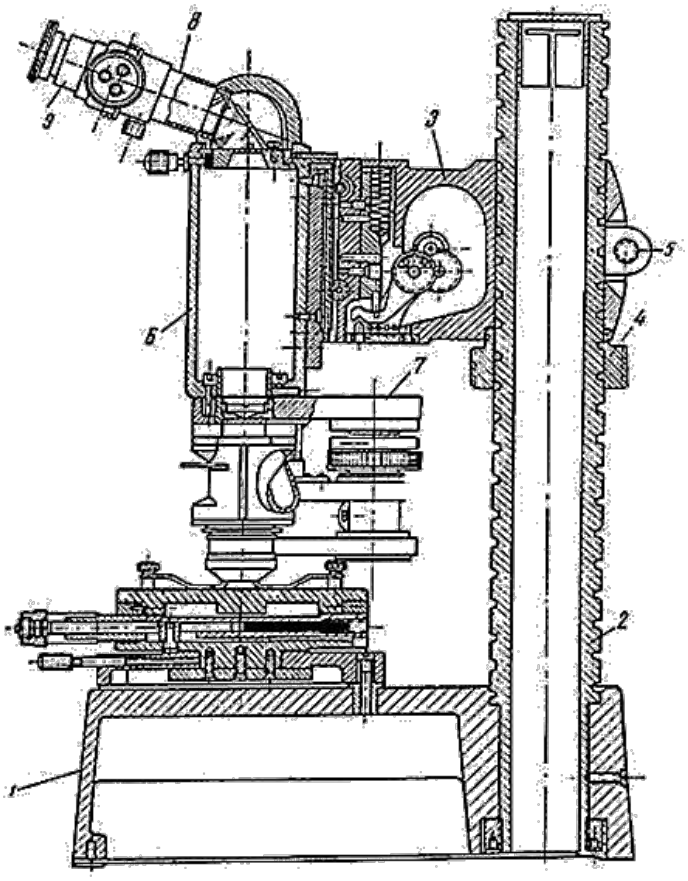


Рис. 19. Прибор ПМТ-3 (разрез вертикальный)

Предметный столик может перемещаться во взаимно перпендикулярных направлениях, что достигается с помощью микрометрических винтов, точность перемещения 0,01 мм в пределах 10 мм. Для поворота предметного столика на 180º от упора до упора служит специальная рукоятка.

Конструкция столика и механизма перемещения позволяет обеспечить совмещение места, выбранного для испытания, с местом фактического отпечатка с точностью до 0,003 мм.

Индентор состоит из штока, укрепленного на двух пружинах. На нижний конец штока надевается оправка с алмазным наконечником. Шток опускается и поднимается вращением рукоятки (приблизительно на 180º).

Упругость пружин регулируют таким образом, чтобы без нагрузки (под влиянием собственного веса деталей индентора) не получалось заметного отпечатка при максимальном увеличении. В процессе работы регулировка пружин может оказаться нарушенной из-за их упругой деформации.

Положение можно исправить, приподняв корпус индентора вращением гайки. Для этого необходимо освободить винт, стягивающий лапки наружной втулки. Для предохранения штока индентора от разворотов в конструкции предусмотрена колонка, входящая во втулку [22, 23].

Винтовой окулярный микрометр *9* состоит из компенсационного окуляра, снабженного отсчетным приспособлением, состоящим из винта, гайки, отсчетного барабанчика и каретки с подвижной сеткой. На подвижной сетке нанесены перекрестие и две риски (би-штрих) (рис. 20).

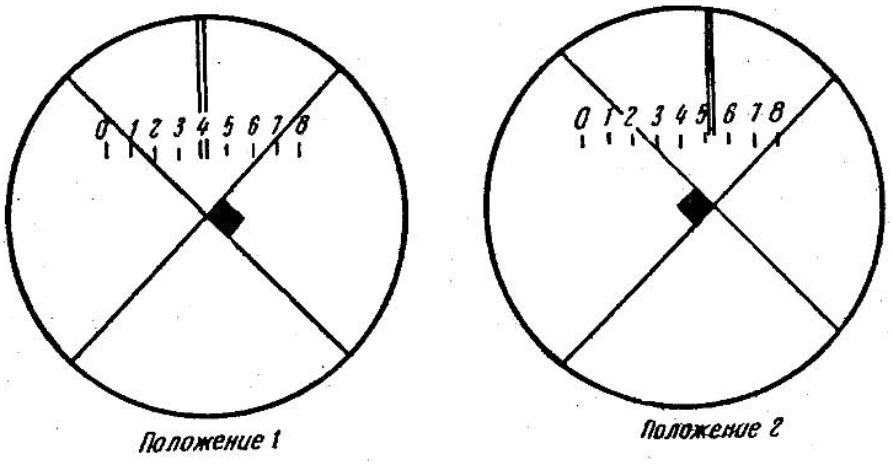


Рис. 20. Шкала и перекрестие окулярного микрометра прибора ПМТ-3

Перекрестие служит для наводки на отпечаток, а риски – для отсчетов. На неподвижную сетку через каждый миллиметр нанесены штрихи. Цена деления отсчетного барабанчика окулярного микрометра *Z* состав-

ляет 0,000315 мм и определяется посредством объектного микрометра с ценой деления 0,01 мм по формуле

$$E = \frac{T \cdot Z}{A}, \tag{13}$$

где T – число делений объектного микрометра;

Z – цена деления объектного микрометра;

A – число делений окулярного микрометра.

Осветитель, укрепленный на нижней части тубуса микроскопа, работает от лампочки напряжением 8 В (20 Вт), питающейся через трансформатор от электросети [22, 23].

Проведение испытаний

Настройку прибора производят в определенной последовательности:

1. Исследуемый образец закрепляют на пластинке со штифтами пластилином; требуемое расположение образца по отношению к плоскости предметного столика достигается вдавливанием образца в пластилин ручным прессом.

2. Проверяют исправность работы нагружающего механизма. Для этого шток индентора вхолостую несколько раз перемещают при небольшом нагружении (5×10 г); при этом шток должен перемещаться без заеданий, плавно.

3. Проверяют совмещение отпечатка с точкой пересечения перекрестия. Для этого делают пробный отпечаток в любом месте образца при небольшом нагружении. Если совмещения нет, то центровочными винтами отпечаток подводят к точке пересечения перекрестия и после этого делают еще один пробный отпечаток.

4. Проверяют чувствительность работы индентора (наконечника). Сначала производят отпечаток без нагружения, а затем при нагружении 0,5 г. В первом случае отпечатка не видно даже при максимальном увеличении. Во втором случае алмаз оставляет небольшой отпечаток, видимый при том же увеличении.

5. Проверяют правильность показаний прибора. Для этого делают несколько отпечатков на эталонном материале.

После проведения проверочных операций приступают к натурным испытаниям в следующем порядке:

1. Ставят на утолщенную часть штока индентора выбранный груз.

2. Выбирают место для испытания.

3. Плавно поворачивают предметный столик на 180º (от одного упора к другому) для получения отпечатка. Испытуемое место должно оказаться точно под алмазом.

4. Медленным поворотом рукоятки арретира индентора (от упора до упора) опускают шток с алмазным наконечником до соприкосновения с образцом. Этот поворот следует производить в течение 10–15 с. После выдержки в течение 5 с рукоятку арретира возвращают в исходное положение.

5. Предметный столик возвращают в исходное положение соответствующей рукояткой так, чтобы в момент вращения предметного столика алмаз был в поднятом состоянии. Несоблюдение этого условия может привести к поломке алмаза. Если прибор был предварительно хорошо отцентрован, то полученный отпечаток совместится с точкой пересечения перекрестия.

6. Для измерения диагонали отпечатка вращают микрометрические винты предметного столика, подводя отпечаток к перекрестию окуляра так, чтобы две стороны отпечатка совместились с двумя сторонами перекрестия (положение *1* на рис. 20).

Если вращением винтов нельзя получить точного совмещения, то вращают окуляр на окулярной трубке. Для этого освобождают стопорный винт окуляра и вращают его до более точного совмещения сторон отпечатка с линиями перекрестия. После этого стопорный винт зажимают. Отмечают показания измерительного барабанчика окулярного микрометра. Затем вращением измерительного барабанчика перемещают отпечаток так, чтобы две другие его стороны были совмещены с линиями перекре-

стия (положение *2* на рис. 20). Отмечают второе показание измерительного барабанчика. Разность двух показаний, умноженная на значение цены деления, дает истинную величину диагонали отпечатка.

Порядок выполнения работы

1. Изучить работу микротвердомера ПМТ-3. Сделать замеры микротвердости образцов без покрытия (основа) и с покрытием (композиция).

2. Произвести соответствующие расчеты, используя формулу (8), и заполнить табл. 2. Повторяемость испытаний троекратная.

Таблица 2

Результаты испытаний

Образец	$h_{\text{ком}}$, мкм	$h_{\text{пок}}$, мкм	$d_{\text{ком}}$, мкм	n	$HV_{\text{комп}}$, Па	$HV_{\text{пок}}$, Па	$HV_{\text{осн}}$, Па	$HV_{\text{пок. ср}}$, Па
1								
2								

Содержание отчета

1. Краткое описание методик определения микротвердости для покрытий на подложках с толщиной меньше 1 мкм.

2. Результаты испытаний в табличной форме (табл. 2).

3. Выводы.

Контрольные вопросы

1. С какой целью определяют микротвердость?

2. Покажите на практике, как производятся настройка и измерения на приборе ПМТ-3.

3. Какие преимущества и недостатки присущи методу определения микротвердости на приборе ПМТ-3?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Данилин, Б. С. Магнетронные распылительные системы / Б. С. Данилин, В. К. Сырчин. – Москва : Радио и связь, 1982. – 72 с.

2. Берлин, Е. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок / Е. Берлин, С. Двинин, Л. Сейдман. – Москва : Техносфера, 2007. – 172 с. – (Мир материалов и технологий). – ISBN 978-5-94836-134-5.

3. Alexeeva, O. K. Application of the magnetron sputtering for nanostructured electrocatalysts synthesis / O. K. Alexeeva, V. N. Fateev. – https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.147 // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41, № 5. – P. 3373–3386.

4. Черняев, В. Н. Физико-химические процессы в технологии РЭА : учеб. для вузов по специальности «Конструирование и производство РЭА» / В. Н. Черняев. – Москва : Высшая школа, 1987. – 375 с.

5. A novel approach to the electronic structure and surface composition investigations of tin-oxygen system materials by means of X-ray absorption spectroscopy combined with ab initio calculations / M. D. Manyakin, S. I. Kurganskii, O. I. Dubrovskii, O. A. Chuvenkova [et all.]. – https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.04.034 // Computational Materials Science. – 2016. – Vol. 121. – P. 119–123.

6. Auger, P. Sur l'effet photoélectrique compose / P. Auger. – DOI: https://doi.org/10.1051/jphysrad:0192500606020500 // Journal de Physique et le Radium. – 1925. – Vol. 6, №. 6. – P. 205–208.

7. Lander, J. J. Auger peaks in the energy spectra of secondary electrons from various materials / J. J. Lander. – DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRev.91.1382 // Physical Review. – 1953. – Vol. 91, №. 6. – P. 1382.

8. Harris, L. A. Analysis of materials by electron-excited Auger electrons / L. A. Harris. – https: //doi.org/10.1063/1.1656374 // Journal of Applied Physics. – 1968. – Vol. 39, №. 3. – P. 1419–1427.

9. Розанов, Л. Н. Вакуумная техника : учеб. для вузов по специальности «Электронное машиностроение» / Л. Н. Розанов. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва : Высшая школа, 2007. – 390, [1] с. – (Для высших учебных заведений. Электронная техника). – ISBN 978-5-06-005521-4.

10. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии : пер с англ. / М. П. Сих, Д. Бриггс, Дж. К. Ривьер, С. Хофман ; под ред. Д. Бриггса, М. П. Сиха. – Москва : Мир, 1987. – 600 с.

11. Davis, L. E. Handbook of Auger Electron Spectroscopy / L. E. Davis // Physical Electronic Industries (Eden Prairie). – Minnesota : Jr. Physical Electronics Inc., 1976. – 143 p.

12. Определение концентрации Ge в эпитаксиальных пленках SixGe1-x/Si методом Оже-спектроскопии : описание лабораторной работы / Нижегородский гос. ун-т ; сост.: Г. А. Максимов, Д. Е. Николичев, М. В. Канышина. – Нижний Новгород : Изд-во ННГУ им. Н. И. Лобачевского, 2002. – 40 с.

13. Кузнецов, М. В. Современные методы исследования поверхности твердых тел: фотоэлектронная спектроскопия и дифракция, СТМ-микроскопия / М. В. Кузнецов ; Ин-т твердого тела. – Екатеринбург, 2010. – 172 с. – URL: http://www.xps-issc.ru/materials/lecture_Kuznetsov.pdf (дата обращения: 09.11.2020).

14. Hufner, S. Photoelectron spectroscopy: principles and applications / S. Hufner. – Berlin Heidelberg : SpringerVerlag, 1995. – 515 p.

15. Шикин, А. М. Взаимодействие фотонов и электронов с твердым телом / А. М. Шикин. – Санкт-Петербург : ВВМ, 2008. – 293 с. – ISBN 978-5-9651-0310-2.

16. Ульянов, П. Г. Фотоэлектронная и Оже-электронная спектроскопия для исследования поверхности / П. Г. Ульянов, А. Г. Рыбкин ; Ресурсный центр «Физические методы исследования поверхности». – URL: https://surface.spbu.ru/images/data/PESandAuger.pdf (дата обращения: 20.06.2021).

17. Анализ твердотельных гетеронаносистем методом РФЭС : учеб.-метод. пособие / Д. Е. Николичев, А. В. Боряков, С. И. Суродин, Р. Н. Крюков ; Нижегородский гос. ун-т. – Нижний Новгород : Изд-во ННГУ им. Н. И. Лобачевского, 2013. – 50 с.

18. Методы анализа спектров РФЭС и ЭОС. – URL: http://spo.phys.unn.ru/docs/mdamns/CasaXPS.pdf (дата обращения: 20.06.2021).

19. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / Jolm F. Moulder, William F. Stickle, Peter E.'Sobol, Kennetlf D. Bomben. – Minnesota : Jr. Physical Electronics Inc., 1995. – 261 p.

20. NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1 / A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S. W. Gaarenstroom, C. J. Powell. – DOI: http://dx.doi.org/10.18434/T4T88K // NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. – URL: http://srdata.nist.gov/xps/ (дата обращения: 20.06.2021).

21. Быков, Ю. А. Определение твердости нанопокрытий : учеб. пособие по курсу «Современные методы исследования структуры материалов» / Ю. А. Быков, С. Д. Карпухин, В. М. Полянский ; под ред. Ю. А. Быкова. – Москва : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2010. – 31 с.

22. Булычев, С. И. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора / С. И. Булычев, В. П. Алехин. – Москва : Машиностроение, 1990. – 223, [1] с. – ISBN 5-217-00842-3.

23. Кормилицын, О. П. Механика материалов и структур нано- и микротехники : учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности «Проектирование и технология радиоэлектронных средств» / О. П. Кормилицын, Ю. А. Шукейло. – Москва : Академия, 2008. – 215, [1] с. – (Высшее профессиональное образование. Радиоэлектроника). – ISBN 978-5-7695-4093-6.