

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 4—1976

УДК 621.385.833

Г. В. СПИВАК, Л. Ф. КОМОЛОВА, Г. В. САПАРИН, В. В. МАЗУР,
В. А. ЧЕРЕПЕНИН

К ТЕОРИИ НАБЛЮДЕНИЯ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В СТРОБОСКОПИЧЕСКОМ РАСТРОВОМ ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ

Приводится количественное обоснование метода повышения пространственного разрешения катодолюминесцентного изображения в РЭМ на основе трехмерной модели. На образцах полупроводников CdS и ZnSe получено улучшение разрешения в 5 раз.

В растровой электронной микроскопии (РЭМ) все шире используется катодолюминесцентный (КЛ) метод исследования твердых тел. Эта методика сейчас разрабатывается и выявляются новые возможности ее применения в микроанализе полупроводников [1], минералов [2] и органических материалов [3]. Интересным представляется получение цветного контраста в катодолюминесценции [4], что позволяет за счет спектрально-дифференцированной картины выявлять распределение химических соединений в объекте.

В электронной микроскопии стробоскопическая методика нашла широкое применение как способ изучения динамических процессов, протекающих в реальных физических структурах [5—8]. Все время ее развития шло по пути повышения временного разрешения. Однако тот же принцип стробоскопии оказался эффективным и для повышения пространственного разрешения растрового электронного микроскопа, работающего в режиме КЛ [9].

В настоящей работе дается количественное обоснование предложенного в [9] метода повышенного разрешения, рассмотренного на основе трехмерной модели. Была проведена дополнительная экспериментальная проверка, и применение методики [9] велось на образцах полупроводников типа $A^{III}B^{VI}$.

Физические основы метода повышенного КЛ разрешения в РЭМ¹

Как известно [11], на разрешении КЛ-изображения в РЭМ существенно сказываются размеры области рекомбинационного высвечивания

¹ Повышение разрешения РЭМ в другом режиме — вторичной электронной эмиссии — было предложено в [10]. Однако из-за быстрого развития этого процесса (10^{-10} — 10^{-11} с) экспериментальная реализация такого способа встречает значительные трудности.

в образце. Сама она является суммой двух областей: области энергетических потерь электронного пучка, в которой рождаются электронно-дырочные пары, и области, в которой происходит их диффузия и рекомбинация (рис. 1, а). Область рекомбинационного высвечивания растет с течением времени, причем времена высвечивания τ_s для разных веществ составляют $10^{-8} \leq \tau_s \leq 10^{-3}$ с [12]. Область рекомбинационного высвечивания в объеме соответствует световое пятно на поверхности

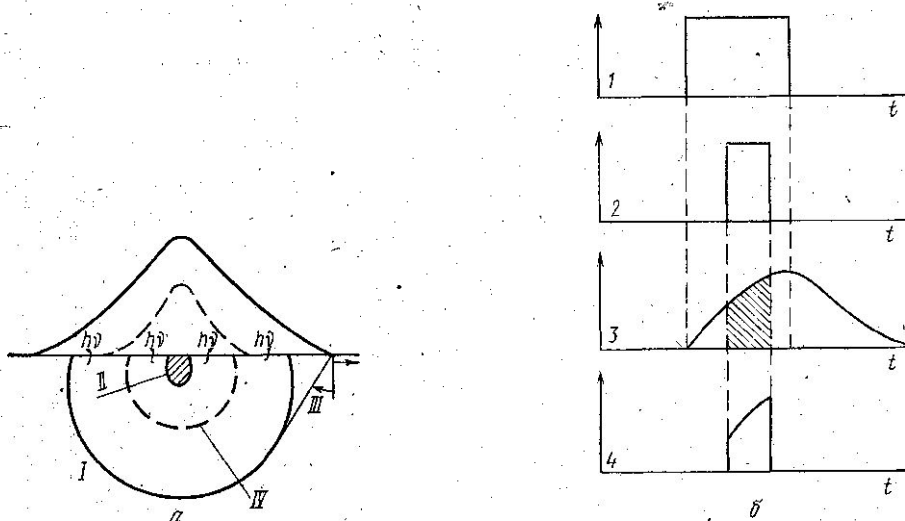


Рис. 1. а — Формирование катодолумinesцентного изображения в РЭМ. I — область высвечивания, II — область рассеяния, электронного пучка, III — угол полного внутреннего отражения, IV — регистрируемая область; б — эюры рабочих напряжений в стробоскопическом РЭМ при работе в КЛ-режиме: 1 — импульс, модулирующий электронный луч; 2 — импульс, запускающий клапанное устройство; 3 — форма КЛ-сигнала; 4 — видеосигнал, используемый для формирования изображения

образца. Под разрешением мы понимаем размер светящегося пятна, интенсивность на краю которого спадает в e раз.

При периодическом возбуждении образца импульсным электронным пучком (рис. 1, б, эюра I) — КЛ излучение представляет собой процесс, который повторяется с частотой следования импульсов возбуждения (эюра III). С помощью клапанного устройства приемно-усилительная система отпирается на определенное время (T_c эюра II), в течение которого регистрируется полезный КЛ сигнал (эюра IV). Импульс, отпирающий приемно-усилительную систему, может быть сдвинут относительно начала импульса возбуждения. Изменяя величину этой задержки, мы можем наблюдать различные фазы процесса и рекомбинации электронно-дырочных пар.

Для экспериментальной реализации повышенного разрешения необходимо выполнение ряда условий.

1. Длительность возбуждающего КЛ-импульса t_b должна быть меньше времени жизни носителей τ , т. е. $t_b < \tau$. При этом за время действия первичного импульса в образце не должен устанавливаться стационарный режим.

2. Длительность импульса, отпирающего приемно-усилительную систему t_c , должна быть меньше t_B , т. е. $t_c < t_B$.

3. Каждому импульсу t_B соответствует импульс t_s , который сдвинут относительно нуля (начало t_B на фиксированное время T_Φ , в общем случае $0 \leq T_\Phi < \tau_s$).

4. Частота следования импульсов возбуждения выбирается такой, чтобы КЛ полностью прекратилась к моменту прихода следующего импульса.

Условия, определяющие выбор скорости развертки, а также ошибки, возникающие при невыполнении этих условий, рассмотрены в [9]. При выполнении указанных требований сигнал регистрируется от области, значительно меньшей области высвечивания в обычном режиме, что и приводит к улучшению пространственного разрешения КЛ-изображения в стробоскопическом РЭМ (рис. 1, а). Необходимо отметить, что разрешение в КЛ зависит не только от времени, но и от длины волны излучения. Стробимпульс, вырезая часть излучения, частично его монохроматизирует, сужая спектральный интервал регистрируемого сигнала и обеспечивая одновременно наблюдаемое повышение разрешения.

Количественное обоснование метода повышенного разрешения в РЭМ

Для обоснования метода повышенного разрешения рассмотрим физические процессы в веществе, приводящие к возникновению локального КЛ-излучения. Электроны пучка, взаимодействуя с твердым телом, рассеиваются на атомах вещества, теряя энергию на ионизацию вещества, т. е. на рождение электронно-дырочных пар. Образовавшиеся носители диффундируют и рекомбинируют в объеме образца, что приводит к появлению рекомбинационного излучения. Таким образом, задача состоит из трех самостоятельных частей: 1) рассматривается рассеяние электронов в образце и методом Монте—Карло рассчитывается область потерь энергии первичных электронов, т. е. определяется область генерации избыточных носителей; 2) решается трехмерное нестационарное уравнение диффузии, описывающее поведение рожденных носителей, причем функция генерации носителей берется из первого решения; 3) на основе выводов 2 рассчитывается распределение интенсивности и размер светящейся области на поверхности образца.

Размеры области генерации электронно-дырочных пар в объеме вещества. В последнее время для теоретического рассмотрения процессов взаимодействия электронов с твердым телом широко используется метод Монте—Карло [13—15], причем поведение частиц в веществе описывается теорией многократного рассеяния Льюиса [16]. В этом методе реальная траектория электрона аппроксимируется ломаной линией, на которой каждый прямолинейный участок соответствует отрезку пути, проходимому электроном между двумя последовательными столкновениями, при которых изменяется энергия и направление движения электрона. Следовательно, поведение электронов является функцией углового распределения и потерь энергии.

Согласно [16] угловое распределение электронов $f(\theta)$ в каждом акте рассеяния зависит от длины шага ΔR и от интегрального сечения рассеяния k_i . Если образец состоит из n атомов разного сорта, то $f(\theta)$ и k_i запишутся в виде [17]:

$$f(\theta) = \frac{1}{4\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) \exp\left(-\sum_{i=1}^n k_i \Delta R\right), \quad (1)$$

$$k_{i_i} = 2\pi N_i \int_0^\pi d\sigma_i(\theta) [1 - P_i(\cos \theta)] \sin \theta d\theta. \quad (2)$$

Здесь

$$d\sigma_i(\theta) = Z_i^2 e^4 / 4E^2 (1 + 2\beta_i - \cos \theta)^2 \quad (3)$$

дифференциальное сечение рассеяния Резерфорда i -того атома,

$$\beta_i = (\hbar Z_i^{1/3} / 2p \cdot 0,885a_0)^2 \quad (4)$$

параметр экранирования i -того атома, $N_i = C_i \rho N_0 / A_i$, где ρ — плотность, N_0 — число Авогадро, A_i — атомный вес, C_i — весовая часть i -того атома.

Длина шага была постоянной $\Delta R = \frac{R}{N}$, где R — полный пробег электрона, рассчитанный по формуле Бете, N — число разбиений траектории. Потери энергии рассчитывались по формуле Бете [17].

$$\frac{dE}{dR} = - \frac{2\pi e^4 N_0 \rho}{E} \sum_{i=1}^n C_i \frac{Z_i}{A_i} \ln \frac{1,16E}{J_i}, \quad (5)$$

где $J_i = 11,5 Z_i$ — потенциал возбуждения i -того атома.

Энергия электрона на каждом шаге рассчитывается по формуле

$$E_{i+1} = E_i + \frac{dE}{dR} \Delta R. \quad (6)$$

Расчет выполнен для полупроводника CdS при начальной энергии $E_0 = 20$ кВ, диаметре электронного зонда $d = 200$ Å и числе траекторий 1000; падение электронного луча было нормальное. Все полупространство было разбито на элементарные площадки размером $0,05 \times 0,05$ мкм² и рассчитывались суммарные потери в каждой элементарной области. Затем строились графики продольного (по z) и поперечного (по x) распределения потерь энергии. Результаты расчета для CdS представлены на рис. 2. Поскольку число генерируемых носителей n пропорционально суммарным потерям энергии $n \sim \frac{dE}{dR}$, мы полагаем, что размер области потерь энергии определяет область рождения электронно-дырочных пар. Упруго-отраженные электроны, выходящие из глубины образца, рожают носители на пути к поверхности кристалла, что приводит к уширению области генерации электронно-дырочных пар, проявляясь, благодаря учету углов рассеяния первичных электронов в интервале от 0 до π .

Процессы диффузии носителей. Образовавшиеся избыточные носители начинают диффундировать во всех направлениях. При анализе диффузии мы принимаем следующие допущения: что диффузия изотропна в плоскости xy ; размеры образца много больше области генерации пар и диффузионной длины избыточных носителей, процессы рекомбинации линейны и время жизни носителей τ фиксировано, эффекты пространственного заряда и потери на безызлучательную рекомбинацию не учитываются [18] и, наконец, поверхностная рекомбинация безызлучательна, скорость ее постоянна и равна s . Третье и последнее допущения могут быть реализованы в реальных образцах при малых уровнях инжекции и при соответствующей обработке поверхности.

Развитие процесса диффузии носителей во времени с учетом принятых допущений описывается уравнением

$$\frac{\partial n(x, z, t)}{\partial t} = D\Delta n(x, z, t) - \frac{n(x, z, t)}{\tau} + g(x, z), \quad (7)$$

$$g(x, z) = Gf \quad \text{при } t \leq t_B; \quad g(x, z) = 0 \quad \text{при } t > t_B$$

с граничным

$$D \frac{\partial n(x, z, t)}{\partial z} \Big|_{z=0} = sn(x, z, t) \Big|_{z=0}$$

и начальным

$$n(x, z, t) \Big|_{t=0} = 0$$

условиями, где $n(x, z, t)$ — концентрация избыточных носителей, D — коэффициент диффузии, $g(x, z)$ — скорость генерации электронно-

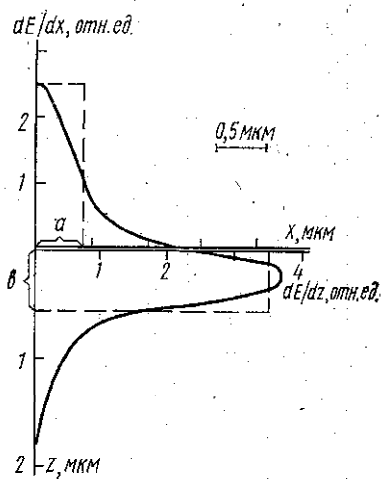


Рис. 2. Продольное и поперечное распределение потерь энергии в CdS

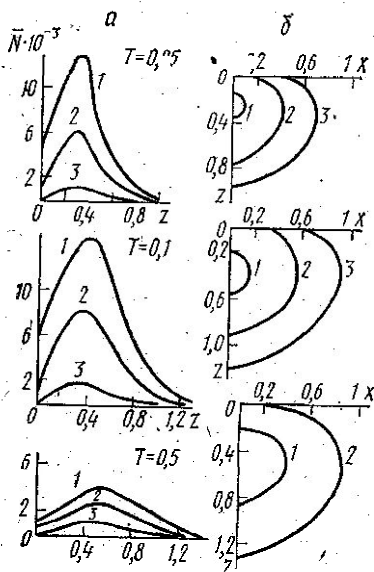


Рис. 3. a — распределение концентрации носителей по глубине образца при различных расстояниях от центра области генерации пар (1 — $x=0$, 2 — $x=0,2$ и 3 — $x=0,5$); b — динамика процессов диффузии и рекомбинации электронно-дырочных пар в объеме образца

дырочных пар в единице объема, G — число пар, генерируемых лучом в единицу времени, f — функция распределения потерь энергии. Скорость генерации, вообще говоря, зависит от времени, однако оценка, проведенная нами, дала для времени рассеяния электронного пучка величину $t_{\text{расc}} \sim 10^{-10} - 10^{11}$ с, т. е. $t_{\text{расc}} \ll \tau_B$. Это позволяет не учитывать изменение g за время действия импульса возбуждения. В первом приближении считаем $g(x, z) = \text{const}$ в прямоугольной области размером $2a \times b$ (рис. 2), т. е. $g = G/2a \times b$.

Используя функцию Грица, полученную в [19], решение можем записать в следующем виде:

$$\bar{N}(x, z, T) = \frac{e^{-T}}{4} \int_0^T e^{\tau_0} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{X+A}{2\sqrt{T-\tau_0}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{X-A}{2\sqrt{T-\tau_0}} \right) \right] \times \\ \times \left\{ \operatorname{erf} \left(\frac{Z+B}{2\sqrt{T-\tau_0}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{Z-B}{2\sqrt{T-\tau_0}} \right) - 2S \int_0^B e^{S^2(\tau-\tau_0)+S(Z+Z_0)} \times \right. \\ \left. \times \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{Z+Z_0}{2\sqrt{T-\tau_0}} + S\sqrt{T-\tau_0} \right) \right) dZ_0 \right\} d\tau_0. \quad (8)$$

Здесь $X = X/L$, $Z = Z/L$, $T = T/\tau$,

$$\bar{N} = \frac{2nab}{Gr}, \quad S = S\tau/L, \quad A = a/L, \quad B = b/L;$$

L — диффузионная длина.

Выражение (8) было рассчитано с помощью ЭВМ БЭСМ-4. В результате расчета получено распределение концентрации избыточных носителей в образце в различные моменты времени от начала возбуждения. Время T практически соответствует времени, в течение которого приемно-усилительная система пропускает видеосигнал. На рис. 3 приведены результаты расчета для CdS (в относительных единицах). Рис. 3, а показывает распределение $\bar{N}(Z)$ (при различных x) в моменты времени 0,05; 0,1 и 0,5 от начала возбуждения. Длительность возбуждающего импульса $T_b = 0,1$. Рис. 3, б, на котором приведены графики $\bar{N}(X, Z)$ в виде кривых равной концентрации в те же моменты времени, наглядно демонстрирует динамику процесса диффузии и рекомбинации пар (1 — $\bar{N} = 10$, 2 — $\bar{N} = 1$, 3 — $\bar{N} = 0,5$ при $T = 0,05$ и 0,1; 1 — $\bar{N} = 1$, 2 — $\bar{N} = 0,5$ при $T = 0,5$).

Расчет интенсивности КЛ-излучения на поверхности образца. Последний этап включает в себя задачу о распределении возникающего в объеме светового излучения и оценку разрешения КЛ-изображения. Как интенсивность КЛ-излучения, так и размер светящейся области на поверхности образца зависят от эффективности излучательной рекомбинации, поглощения света образцом, отражения света от границы образец — вакуум. Эффективность излучательной рекомбинации мы полагаем постоянной [20]. Рассмотрим влияние поглощения и отражения на выход КЛ-излучения.

Поглощение мишени. Если рекомбинационное излучение сильно поглощается образцом, это приводит к уменьшению как интенсивности, так и размеров светящейся области. Однако в расчете нами не учитывалось собственное поглощение, поскольку для интегральной КЛ этот учет сложен, так как значение α известно вблизи края полосы поглощения. Это упрощение справедливо для длинноволновой части спектра.

Отражение на границе образец — вакуум. Отражение света на границе приводит к расширению светового пятна на поверхности образца, причем размер пятна тем больше, чем больше угол полного внутреннего отражения. В расчете учитывался выход КЛ-излучения в направлении, перпендикулярном поверхности образца, так как для многих полупроводников угол полного внутреннего отражения мал (для GaAs и CdS $\theta \sim 15^\circ$) [21]. В случае нормального выхода излуче-

ния изменение коэффициента отражения на границе образец — вакуум не влияет на форму распределения интенсивности на поверхности и его можно положить равным единице.

Интенсивность излучения в каждой точке поверхности образца принималась равной [22]:

$$I(X) \sim \int_0^{\infty} \bar{N}(X, Z) dZ.$$

На рис. 4 приведены графики зависимости максимальной интенсивности КЛ-излучения (в центре пятна) и разрешения КЛ-изображения от длительности импульса, отпирающего приемно-усилительную систему. Анализируя их, можно сделать следующие выводы:

1) уменьшение длительности импульса отпираания приемно-усилительной системы t_c ограничивается резким спадом интенсивности КЛ-излучения при временах развития процесса, меньших t_c . Увеличение интенсивности ограничивает пределы применения данного метода; 2) чем больше время с начала возбуждения КЛ открыта приемно-усилительная система, тем больше размер светового пятна, т. е. тем хуже разрешение; 3) выигрыш в разрешении определяется отношением $\eta = L_c/L$, где $L = \sqrt{D\tau}$, $L_c = \sqrt{D t_c}$ — «укороченная» длина диффузии (тогда

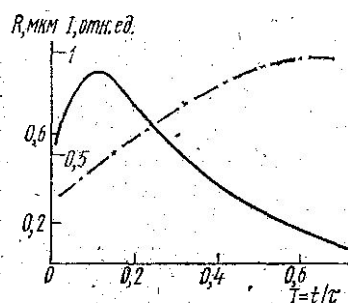


Рис. 4. Зависимость максимальной интенсивности КЛ (сплошная линия) и разрешения КЛ-изображения (штрих-пунктирная линия) от длительности импульса, запускающего клапанную систему

$\eta = \sqrt{\frac{t_c}{\tau}} = \sqrt{T_c}$); 4) предельно достижимое разрешение ограничивается размером светового пятна, соответствующего области генерации электронно-дырочных пар. Экспериментальное подтверждение этого метода было выполнено на образцах CdS и ZnSe. На рис. 5, а, б приводится изображение грани (0001) монокристалла CdS после химико-механической полировки. Полагая длину диффузии носителей для чистых монокристаллов CdS ~ 1 мкм, а время жизни $\tau \sim 10^{-6}$ с [23], получаем $T_b = t_b/\tau = 0,1$; $T_{стр} = t_c/\tau = 0,05$. Расчетное разрешение, определяемое из графика 4 для $T_{стр} = 0,05$, составляет $\sim 0,3$ мкм.

Зарегистрированное, экспериментальное разрешение составляет $\sim 0,2$ мкм, т. е. применение стробоскопической методики позволило улучшить величину пространственного разрешения примерно в 5 раз. Тот факт, что полученное в эксперименте разрешение лучше расчетного, можно объяснить несколькими причинами. Во-первых, неучет поглощения выходящего из объема излучения приводит к увеличению светового пятна на поверхности. Кроме того, эффективное значение L в реальном кристалле может изменяться в зависимости от степени совершенства кристалла и содержания в нем примесей. И, наконец, в расчетах мы полагаем, что вся энергия электронного пучка идет на образование пар. В реальном эксперименте часть энергии рассеивается в виде тепла, часть — идет на возбуждение рентгеновского излучения и на образование электронно-дырочных пар, которые рекомбинируют безызлучательно.

На рис. 5 (в, г, д, е) приведены микрофотографии монокристалла

ZnSe, полученные при обычном наблюдении и методом повышенного разрешения.

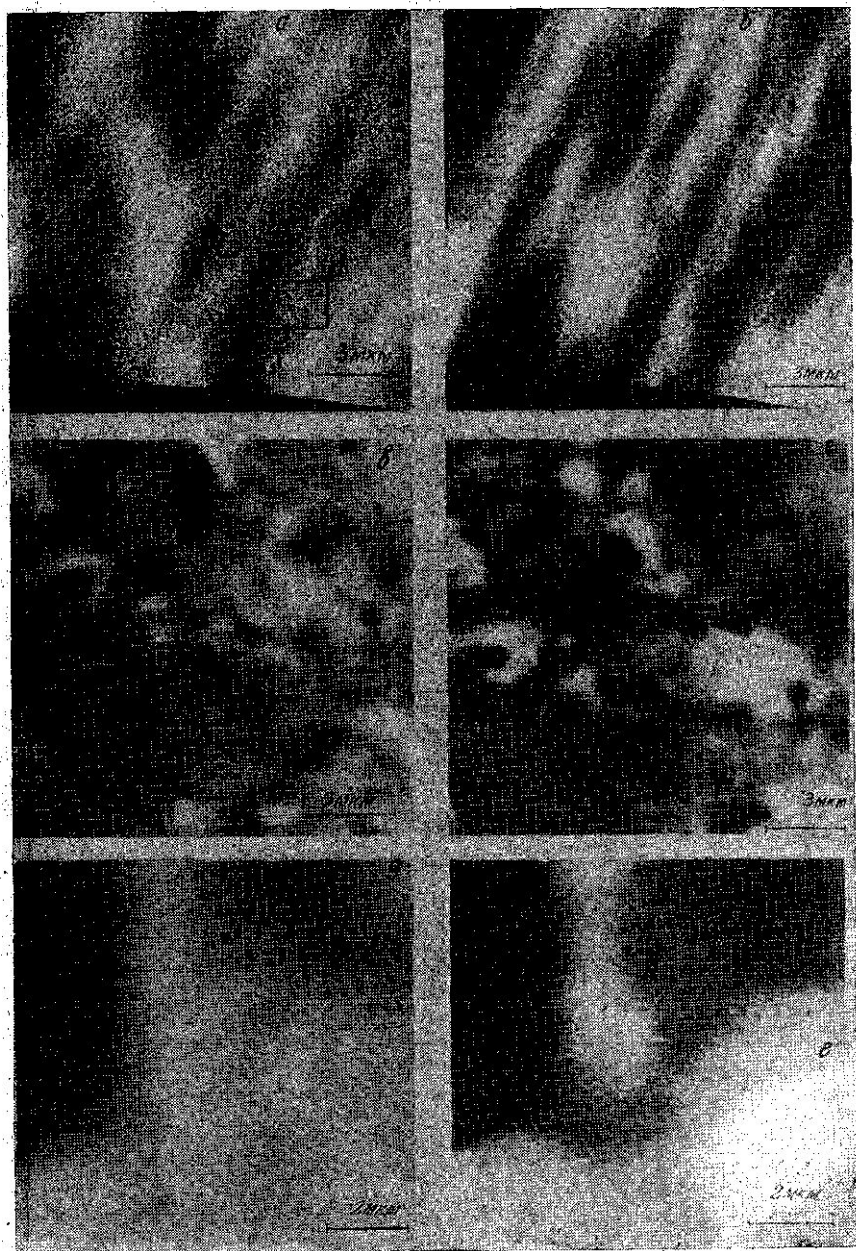


Рис. 5. Изображение монокристаллов CdS (а, б) и ZnSe (в, г, д, е). Микрофотографии (а, в и д) получены при непрерывном режиме наблюдения; изображения б, г и е — в стробоскопическом режиме: $f=100$ кГц, $t_{в}=10^{-7}$ с, $f_c=10^{-8}$ с для ZnSe и $t_c=5 \cdot 10^{-8}$ с для CdS

Отметим, что информативность изображения, полученного в режиме стробоскопии, значительно богаче, чем в обычном режиме. На

рис. 5, г, е появляется гораздо больше деталей, чем на рис. 5, в, д. Темные области дают информацию, по-видимому, о распределении зон с высокой скоростью поверхностной рекомбинации и высокой плотностью ловушек, поскольку именно ловушки играют значительную роль в локальном уменьшении интенсивности КЛ на начальных стадиях разгорания импульса КЛ. Таким образом, потери в интенсивности при стробировании компенсируются повышением чувствительности к структурным и полевым неоднородностям.

В заключение отметим, что инерционность процесса КЛ дает новую возможность улучшить разрешение РЭМ путем использования стробоскопии. При этом инерция определяется временным протеканием двух явлений: уширением сечения пучка электронов, входящих и рассеивающихся в объекте, и диффузионной длиной неосновных носителей заряда, характерной для каждого материала. Поэтому в зависимости от выбора объекта наблюдения предпочтительным может быть то или другое явление. В первом случае перспективно использование предельно тонкого сечения электронного зонда, во втором целесообразен выбор длительности и момента включения стробимпульса. Длительность последнего выбирается так, чтобы интенсивность КЛ была достаточной для формирования видеосигнала, при условии, что диаметр зонда меньше «укороченной» диффузионной длины. В описанных экспериментах применение новой методики позволило улучшить пространственное разрешение на CdS и ZnSe до 5 раз. На некоторых материалах (в зависимости от атомного номера, плотности, диффузионной длины и т. д.) оказалось возможным повысить разрешение примерно на порядок [9]. При этом уже наблюдаются неоднородности, которые обычным методом КЛ не выявляются.

Отметим, что для получения КЛ-сигнала сверхоптического разрешения диаметр импульсного электронного луча естественно должен быть меньше длины световой волны λ_s . Ясно, что структура светового луча, т. е. дифракционные явления в РЭМ, роли не играют, так как между объектом и сканилятором нет ни электронной, ни световой линзы. Корреляция же между соответствующими точками объекта и изображения обеспечивается процессом синхронной развертки луча по объекту и экрану видеотрубки.

Однако изображение будет ухудшено, если, не считаясь со временем развития, сигнал собирается с площади, линейные размеры которой заметно больше.

Авторы глубоко признательны А. Э. Юновичу и М. В. Чукичеву за обсуждение работы и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yoffe A. D., Howlett K. J., Williams P. M. — SEM-73, p. 302. Chicago, 1973.
2. Кононов О. В., Спивак Г. В. и др. — «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 38, 2234, 1974.
3. Bond E. F., Beresford D., Haggis G. H. — «J. Microscopy», 100, 271, 1974.
4. Спивак Г. В., Сапарин Г. В., Антошин М. К. — «Успехи физических наук», 113, вып. 4, 695, 1974.
5. Спивак Г. В., Дубинина Е. М. и др. — «Радиотехника и электроника», 3, 1077, 1957.
6. Спивак Г. В., Дубинина Е. М., Дюков В. Г. — «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 32, 1098, 1968.
7. Антошин М. К., Юнович А. Э. — Матер. IX ВКЭМ, стр. 97. Тбилиси, 1973.
8. Plows G., Nixon W. C. — «J. Sci. Instrum.», 2, 595, 1968.
9. Спивак Г. В., Комолова Л. Ф. и др. — «Письма в ЖЭТФ», 21, 38, 1975.

10. Biedermann E., Brack K. Патент ФРГ, № 1639276, 1973.
11. Ehrenberg W., King P. — «Proc. Phys. Soc.», 81, 751, 1968.
12. Reimer L., Pfefferkorn G. Rasterdectronenmikroskopie. Springer Verlag, Berlin, 1973.
13. Bishop H. E. — «Brit. J. Appl. Phys.», 18, 153, 1967.
14. Shimizu R., Murata K. — «J. Appl. Phys.», 42, 3871, 1971.
15. Shimizu R., Ikuta T., Murata K. — «J. Appl. Phys.», 43, 4233, 1972.
16. Lewis H. W. — «Phys. Rev.», 78, 526, 1950.
17. Shimizu R., Everhart T. E. — «Optik», 36, 59, 1972.
18. Gergely G. — «J. Phys. Chem. Solids» 21, 105, 1961.
19. Van Roosbroek W. — «J. Appl. Phys.», 26, 380, 1955.
20. Wittry D. B., Kyser D. F. — «J. Appl. Phys.», 38, 375, 1967.
21. Берг А., Дин П. — ТИИЭФ, 60, № 2, 1972.
22. Rao-Sahib T. S., Wittry D. B. — «J. Appl. Phys.», 40, 3745, 1969.
23. Физика и химия полупроводниковых материалов АП—BVI. М., 1970.

Поступила в редакцию
28.11 1975 г.

Кафедра
электроники