

Лекции по курсу

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ

Д.ф.-м.н., проф. Э.В.Суворов

ЛЕКЦИЯ 6

РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Среди неразрушающих методов исследования реальной структуры кристаллов особое место занимает рентгеновская дифракционная топография. Возможность исследования больших по толщине (~ 10 мм) и по площади ($\sim 10^3$ мм²) непрозрачных для оптического диапазона длин волн монокристаллов и изделий из них, высокая чувствительность к несовершенствам кристаллической решетки, позволяющая изучать границы блоков, микротрещины, дислокации, доменные границы, сегрегации примесей, обусловили широкое применение методов рентгеновской микроскопии в различных областях науки и техники [1-3].

В числе возможностей рентгеновской топографии - определение типа и пространственного расположения дислокаций в объеме кристалла по трансмиссионным топограммам, получаемым с двух взаимно перпендикулярных проекций. Наряду с дислокациями можно наблюдать дефекты упаковки, двойниковые границы, слои роста, обусловленные неоднородным распределением примесей в процессе выращивания кристалла, скопления точечных дефектов. Анализ погасаний контраста при отражении от плоскостей разных типов дает возможность устанавливать характер искажений кристаллической решетки.

Методами рентгеновской топографии можно изучать не только монокристаллы, но и изделия из них, например, монокристаллы с нанесенной на них топологией микросхемы на различных стадиях технологического процесса.

В последнее время топографические методы стали широко применяться для исследования доменной структуры ферромагнетиков и сегнетоэлектриков. Вместе с тем рентгеновской топографии, как и другим рентгенографическим методам, присущ определенный недостаток, а именно, большое время, необходимое для получения топограмм: в зависимости от метода исследования, параметров аппаратуры и характеристик образца оно может составлять от

единиц до сотен часов. Ясно, что использование столь длительных методов исследования в условиях лабораторий и особенно промышленного производства ограничено. Повысить экспрессность методов можно двумя путями - повышением мощности источников рентгеновского излучения или использованием высокочувствительных устройств регистрации изображения и его непосредственной визуализации.

Другим существенным ограничением методов рентгеновской топографии является невысокое пространственное разрешение, составляющее величину порядка $l \div 5 \mu\text{м}$.

МЕТОДЫ РЕНТГЕНОВСКОЙ ТОПОГРАФИИ

3.2.1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДОВ

Совокупность методов получения изображений дефектов в кристаллах при помощи дифракции рентгеновских лучей получила название рентгеновской топографии (РТ) или рентгеновской дифракционной микроскопии (РДМ). Во всех известных методах (РДМ) (см.рис.3.1) рентгеновский пучок, излучаемый источником S , направляют на кристалл C так, чтобы для всего кристалла или его части выполнялось условие Вульфа-Брегга. Возникающие при этом дифрагированные пучки (иногда и прошедший пучок) регистрируются на фотопластинку P (так называемая рентгеновская топограмма).

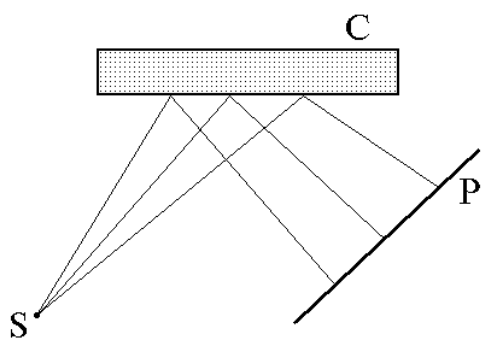
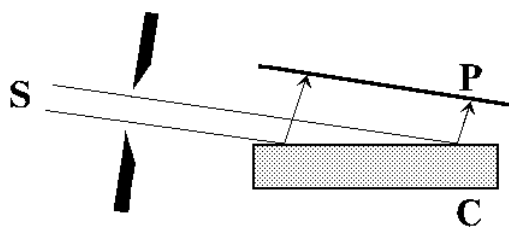
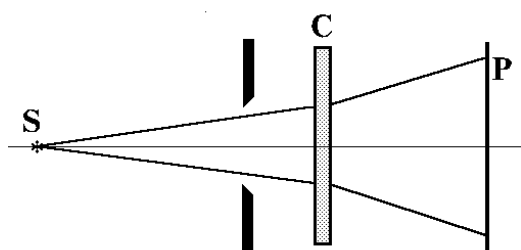


Рис.3.1. Схемы съемки рентгеновских топограмм; S - источник рентгеновского излучения, C - исследуемый кристалл, P - фотопластинка. а) - по методу Шульца [2]. Используется точечный источник, съемка в белом излучении, в работе Шульца $l_{sc} \approx l_{cp} \approx 150 \text{ мм}$. Применяется для исследования блочных кристаллов. Повороты блоков приводят к смещению их изображений на фотопластинке, что позволяет вычислить углы поворота.

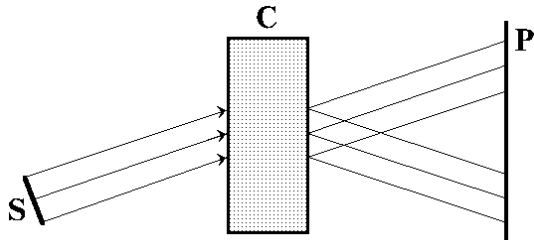


б) - по методу Берга-Баррета [3,4]. Съемка проводится в монохроматическом излучении. Рентгеновский пучок падает на кристалл под скользящим (1-5 градусов) углом, $l_{cp} \approx 0.5 \div 2 \text{ м}$. Используется для наблюдения дефектов в тонких приповерхностных слоях кристаллов.



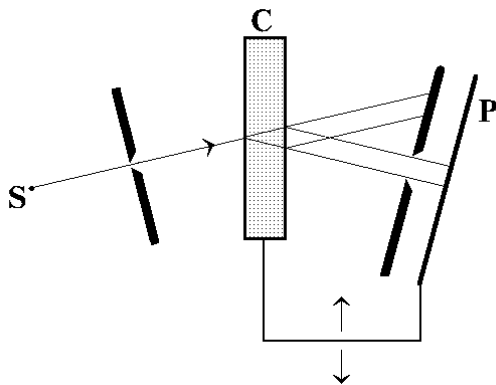
в) - по методу Фудживара [2]. Микрофокусный источник, белое излучение, съемки проводятся одновременно в дифрагированных пучках, отраженных от разных семейств атомных плоскостей. Схема Фудживара аналогична схеме съемки

лауэграмм, но используется расходящийся пучок большой площади, и изучается распределение интенсивности (изображение) в каждом дифрагированном пучке. Применяется для наблюдения блоков в монокристаллах. Аналогичная схема применяется для съемки высокосовершенных монокристаллов на синхротронном излучении в хорошо коллимированном белом пучке (см.рис.3.3). В этом случае область применимости - как и в методе Ланга.



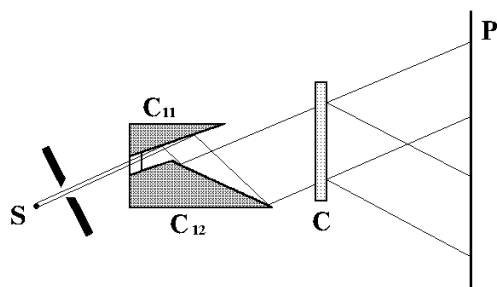
г) - по методу Бормана [1-3]. Метод основан на эффекте Бормана (см. аномальное прохождение), который заключается в уменьшении на два порядка коэффициента поглощения для волны, попавшей в точное брегговское положение в высокосовершенном монокристалле. Все остальное излучение поглощается. Для пучков, прошедших вблизи дефектов, поглощение частично восстанавливается, что приводит к появлению изображений этих дефектов

на фотопластинке в виде светлых областей.



д) - по методу Ланга [5]. Используется микрофокусный источник; падающий на кристалл пучок коллимируется щелью так, чтобы условие Брегга выполнялось для характеристического излучения K_{α_1} и не выполнялось для K_{α_2} . Для получения изображения дефектов, расположенных по всей площади монокристалла, его и фотопластинку синхронно сканируют со скоростью нескольких мм/мин. Применяется для наблюдения дефектов в высокосовершенных монокристаллах, в

основном полупроводников. Примеры топограмм см. на рис.3-6.



е) - по методу плоскостной топографии. Схема является развитием метода двухкристальной топографии, предложенного в [6-8]. Источник и коллимирующая щель - как в методе Ланга. Отражение пучка от кристаллов C_1 и C_2 используется для получения высоко коллимированной волны (с расходимостью 0,1-0,01 угловой секунды) с широким фронтом, которая используется для освещения исследуемого кристалла С. Для

повышения стабильности рентгенооптической схемы кристаллы C_1 и C_2 вырезают из одного монокристалла, сохраняя между ними тонкую перемычку. Эту перемычку слегка изгибают (на несколько угловых секунд) для компенсации преломления рентгеновской волны на кристалле C_1 . Кристалл С удерживает в течение съемки (десятки часов) на склоне брегговского пика отражения (на склоне кривой качания) при помощи системы стабилизации, следящей за уровнем интенсивности дифрагированного пучка. Применяется для наблюдения дефектов с особо слабыми

полями искажений, не выявляющимися при помощи метода Ланга - так называемых микродефектов (кластеров, дислокационных микропетель размером 1мкм и т.д.).

КЛАССИФИКАЦИЯ ТИПОВ КОНТРАСТА

Процесс дифракции рентгеновской волны в искаженном дефектами кристалле рассматривается в различных приближениях кинематической и динамической теорий рассеяния рентгеновских лучей. В обоих случаях влияние искажений решетки на дифракцию описывается параметром локального отклонения решетки от точного брегговского положения $ctg\theta \cdot \frac{\delta d}{d} + \delta\theta$, где θ - угол Брегга, первое слагаемое учитывает локальное изменение δd межплоскостного рассеяния d для отражающих атомных плоскостей, а второе - локальный угол поворота решетки $\delta\theta$. Интенсивность дифрагированного и прошедшего пучков на поверхности выхода из кристалла определяются значениями этого параметра в объеме кристалла, где происходит дифракция рентгеновских волн. Таким образом, распределение интенсивности этих пучков отображает отклонения строения кристаллической решетки от идеального и является в определенном смысле изображением полей искажений решетки, создаваемых дефектами, на топограмме. Различают три типа механизмов формирования контраста на рентгеновских топограммах: адсорбционный, ориентационный и экстинкционный. Адсорбционный контраст возникает благодаря различиям в коэффициентах поглощения различных участков образца. Ориентационный контраст определяется степенью соответствия локальной ориентировки образца условиям, при которых в заданном спектральном интервале часть падающего на образец излучения может отразиться в соответствии с законом Брегга. Изменение отраженной интенсивности от одной точки образца к другой характеризует величину разориентировок кристаллической решетки. Повышение чувствительности при ориентационном контрасте может быть достигнуто путем улучшения коллимации пучка характеристического рентгеновского излучения, или в результате его монохроматизации. Контраст, обусловленный локальными изменениями степени совершенства кристалла, обычно называют экстинкционным контрастом. Коэффициент отражения используемой кристаллографической плоскости, а следовательно и интенсивность дифракции, может находиться в интервале между двумя предельными случаями, соответствующими "идеально совершенному" и "идеально несовершенному" кристаллам [9,10].

В рентгеновской топографии важными параметрами эксперимента являются диапазон длин волн рентгеновского излучения $\delta\lambda$, степень коллимации падающего пучка $\delta\alpha$ и отношение расстояния L от источника излучения до образца к расстоянию l от образца до поверхности фоторегистрирующего слоя. Сказанное можно продемонстрировать на следующем примере [10]. Предположим, что образец, показанный на рис.3.2, состоит из трех частей: достаточно совершенной матрицы C и двух островков A и B , причем отражающая способность островка A больше отражающей

способности матрицы $R_A > R_C$, островок В имеет одинаковую отражающую способность с матрицей $R_B = R_C$. Предположим также, что единичные вектора, перпендикулярные к выбранной системе отражающих плоскостей, будут n_A, n_B, n_C и островок А имеет одинаковую ориентацию с матрицей $(n_A \wedge n_C) = 0$, а островок В разориентирован на угол α по отношению к матрице $(n_B \wedge n_C) = \alpha$.

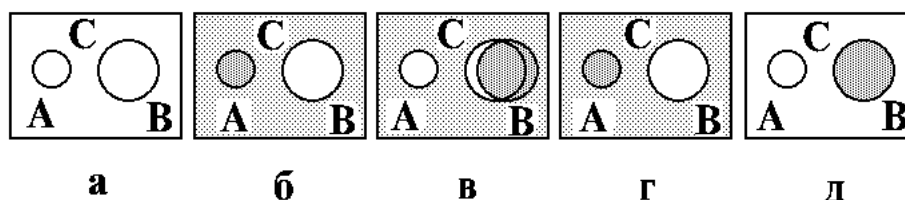


Рис.3.2.Схематическое изображение поверхности образца -а); и характерные топограммы: -б),-в) в полихроматическом свете; - г),-д) в монохроматическом свете.

Рассмотрим топограммы, получаемые от такого гипотетического образца. Топограммы могут сниматься на просвет, если образец имеет небольшую толщину и достаточно прозрачен (в этом случае они носят название трансмиссионных), или на отражение.

Допустим, что используется полихроматическое излучение, то есть $\delta\lambda > 0$ и фотографическая пленка располагается в непосредственной близости от образца. В этом случае можно полагать, что условия Брегговского отражения будут выполняться для всего образца, а островок А будет выделяться большим контрастом за счет большей отражающей способности, островок В при этом виден не будет. Однако, если изменять расстояние между образцом и фотопластинкой, контраст от области В станет заметен из-за того, что угол дифракции для этой области отличается от угла дифракции для матрицы С, и, следовательно, изображение участка В будет смещаться на топограмме при изменении расстояния l . Таким образом, в рассмотренном примере островок А представляет экстинкционный контраст, а островок В соответственно - ориентационный.

Теперь предположим, что используется характеристическое излучение, т.е. $\delta\lambda \approx 0$. Приведем матрицу С в отражающее положение для падающей длины волны. Наряду с матрицей в отражающем положении окажется и область А, однако область В в отличие от примера, рассмотренного выше, уже не будет удовлетворять условию Брегга. Следовательно, участок образца А будет иметь как и прежде повышенный контраст, в то время как участок В - пониженный, так как отражение от него отсутствует. Соответствующими поворотами можно вывести его в отражающее положение, но отражение от матрицы С и островка А при этом исчезнет, поэтому контраст будет иметь только островок В. Очевидно, что характер контраста в приведенном примере не зависит от расстояния l .

На рентгеновских топограммах в зависимости от применяемого метода съемки видны границы блоков, единичные дислокации, включения, дефекты упаковки, магнитные домены (за счет магнитострикции), неоднородности распределения примеси, границы окисных пленок на поверхностях кристаллов и изделий из них, а также упругие поля, вызванные внешними воздействиями - такими, например, как термоградиент или ультразвук и т.п. Анализ дифракционного контраста (распределения интенсивности) изображений дефектов проводится на основе динамической теории рассеяния рентгеновских

лучей (см. например обзоры [9,11]) и позволяет определять некоторые их качественные характеристики (знак избыточного объема включений, направление вектора Бюргера дислокаций), а в отдельных случаях - и количественные характеристики (величину градиента деформации, величину вектора Бюргера дислокаций и пр.).

Как правило, в РДМ используется только такой случай дифракции, когда для каждого пучка условие Брегга выполняется только для одной системы отражающих плоскостей и возникает только один дифрагированный пучок (двухволновая дифракция). Плоскость, в которой лежат падающий и дифрагированный пучки, называют плоскостью рассеяния. В соответствии с формулой Брегга расходимость дифрагированного пучка $\delta\theta_d$ в плоскости рассеяния связана с его спектральной шириной $\delta\lambda_d$ соотношением:

$$\delta\theta_d = \operatorname{tg}\theta \cdot \frac{\delta\lambda_d}{\lambda_d} \quad (3.1)$$

В случае, когда расходимость падающего на кристалл пучка велика, т.е.

$$\delta\theta_i > \operatorname{tg}\theta \cdot \frac{\delta\lambda_i}{\lambda} \quad (3.2)$$

(здесь $\delta\lambda_i$ - спектральная ширина падающего на кристалл пучка), расходимость дифрагированного пучка $\delta\theta_d$ лимитируется спектральной шириной падающего на кристалл излучения в соответствии с соотношением (3.1). Обычно этот случай реализуется при съемке в монохроматическом (например характеристическом) излучении.

Расходимость падающей волны определяется как $\delta\theta_i = \delta x / L$, где δx - размер источника в плоскости рассеяния, L - расстояние от источника до кристалла. Например, при съемке в "белом" излучении и при использовании микрофокусного источника часто выполняется противоположное соотношение

$\delta\theta_i < \operatorname{tg}\theta \cdot \frac{\delta\lambda_i}{\lambda}$. В этом случае расходимость дифрагированного пучка $\delta\theta_d$ равна

расходимости падающей волны $\delta\theta_i$, а его спектральная ширина $\delta\lambda_d$ дается соотношением (3.1). Пространственное разрешение на топограмме в плоскости рассеяния определяется одновременным действием двух факторов: геометрическим и дифракционным уширениями. Геометрическое уширение равно $\delta x = \delta\theta_d \cdot l$, где l - расстояние от кристалла до фотопластинки, $\delta\theta_d$ определяется либо монохроматичностью, либо расходимостью падающего пучка в случаях (2) и (3) соответственно.

Дифракционное уширение описывается динамической теорией рассеяния рентгеновских лучей и может быть оценено как $A \cdot \operatorname{ctg}\theta$, где $A = \frac{\lambda \cdot \cos\theta}{C \cdot \chi_{hkl}}$ -

экстинкционная длина, χ_{hkl} - фурье-компонента поляризуемости кристалла, соответствующая атомным плоскостям с индексами Миллера (hkl), коэффициент $C = \cos 2\theta$ или 1 для поляризации в плоскости рассеяния (π -поляризация) и перпендикулярной ей (σ -поляризация). Разрешение в направлении, перпендикулярном плоскости рассеяния, определяется геометрическим уширением: $\delta y_g = \delta y \cdot \frac{l}{L}$. Разрешение лимитируется также

разрешающей способностью фотопластинок, которая не превышает обычно 300-500 линий/мм. Суммарное действие всех факторов на практике позволяет получать на рентгеновских топограммах изображение с разрешением $\sim 3.5 \div 5.0 \mu\text{м}$.

ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ТОПОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

На рисунках 3.3-3.7 приведены примеры рентгеновских топограмм полученных различными методами РДМ с изображением некоторых дефектов кристаллической решетки. Следует подчеркнуть, что если геометрическое уширение может быть сколь угодно уменьшено путем оптимизации схемы съемки, то дифракционное уширение обуславливает принципиальный предел разрешения РДМ. Все методы РДМ дают изображение в масштабе, равном или близком к 1:1, увеличение получается только оптическими методами. Методы РДМ применимы для исследования кристаллов с относительно низкой плотностью дефектов: эта плотность зависит от применяемой схемы и лимитируется разрешением; например, для съемки по методу Ланга плотность дислокаций не должна превышать $10^4 \div 10^5 \text{ см}^{-2}$. Преимущество РДМ перед обычной оптической микроскопией заключается как в возможности изучать структуру непрозрачных для видимого света кристаллов, так и в высокой чувствительности, позволяющей регистрировать относительные изменения параметра решетки до 10^{-6} и углы поворота решетки $0,1 \text{ угл.сек}$. РДМ существенно уступает просвечивающей электронной микроскопии в разрешении, но является неразрушающим методом исследования и контроля, и применим для изучения структуры относительно толстых (толщиной от $\sim 1 \text{ мм}$ в методе Ланга до нескольких см в методе Бормана) кристаллов, что позволяет избежать изменения структуры кристалла в процессе приготовления тонкого электронно-микроскопического образца. Основная область применения РДМ - исследование и контроль качества высокосовершенных монокристаллов полупроводников и изделий из них.

Основные недостатки РДМ - относительно низкое разрешение и большая продолжительность съемки - от нескольких часов до десятков часов. В последнее время для сокращения съемки применяются мощные источники рентгеновского излучения - аппараты с вращающимся анодом и синхротроны, а для регистрации - системы визуализации рентгеновского изображения, в частности, рентгенооптические преобразователи-усилители яркости и рентгенотелевизионные системы, позволяющие проводить наблюдения в режиме реального времени [12-14].

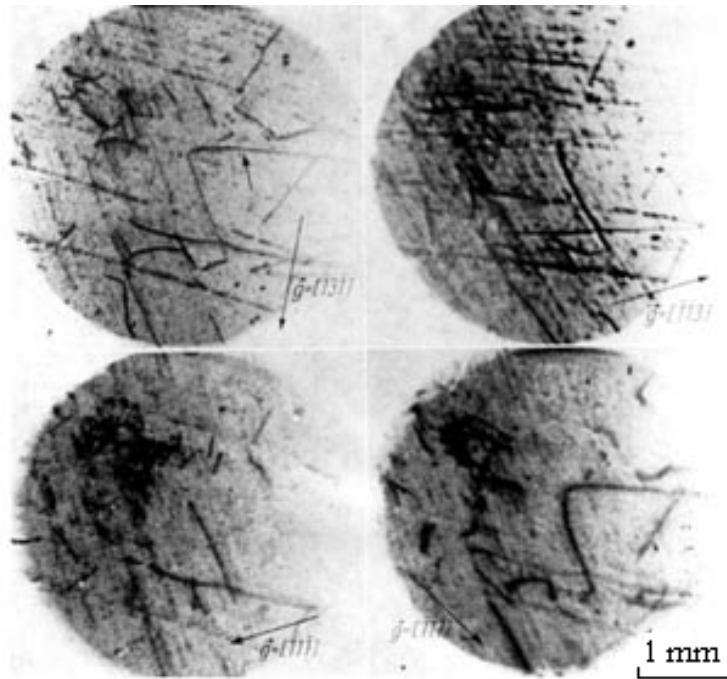


Рис.3.3. Фрагменты синхротронограммы монокристалла кремния. Толщина кристалла 35мм, энергия электронов 7,2эв, ток в кольце 7ма, время экспозиции 40сек.

Применение в рентгеновской топографии таких мощных рентгеновских источников, как, например RU-1000 (фирма Rigaku Denky) с анодным током трубки 1000мА, сокращает время экспозиции по крайней мере на два порядка. В настоящее время изучаются возможности создания рентгеновских источников излучения с током трубки до нескольких ампер.

Используя синхротроны, можно еще более увеличить плотность потока рентгеновского излучения. Спектр синхротронного излучения непрерывный, длина волны в максимуме спектрального распределения определяется энергией электронов и радиусом орбиты. Синхротронное излучение имеет ряд особенностей, важнейшими из которых являются полная поляризация излучения в плоскости электронной орбиты и очень малая расходимость пучка рентгеновских лучей (от долей угловой секунды до нескольких секунд в зависимости от параметров ускорителя). непрерывность спектра, большое поперечное сечение пучка и малая расходимость позволяют проводить на синхротроне уникальные исследования структурного совершенства кристаллов, в частности получать своеобразные лауэграммы, каждое пятно которых является топограммой кристалла [15,16]. Таким образом можно получить целый набор топограмм, соответствующих различным длинам волн, отраженным от плоскостей с различными индексами. На рис.3.3.представлены четыре таких топограммы, на которых хорошо видны ростовые дислокации [16]. Одновременно наблюдается более 15 сильных отражений. Время экспозиции для получения всех топограмм одновременно составляет 40сек, в время как для получения одной такой топограммы на рентгеновском аппарате (40кV,15мА) необходимо около 30часов. Анализ топограмм, полученных с помощью синхротрона, позволяет достаточно полно описать реальную структуру кристалла.

На рис.3.4. показана топограмма монокристалла кремния полученная методом Ланга [5]. На топограмме хорошо видна дислокационная спираль -

источник Франка-Рида, отдельные дислокации и дислокационные скопления. Так как толщина образца уменьшается от его середины к краям на топограмме вдоль краев кристалла видны экстинкционные контуры называемые в оптике полосами равной толщины. Для определения характера искажений и типа дефектов в кристалле необходимо получить несколько таких топограмм отражением от различных кристаллографических плоскостей. Анализ контраста дефектов на полученных топограммах позволяет понять характер искажений кристаллической решетки.

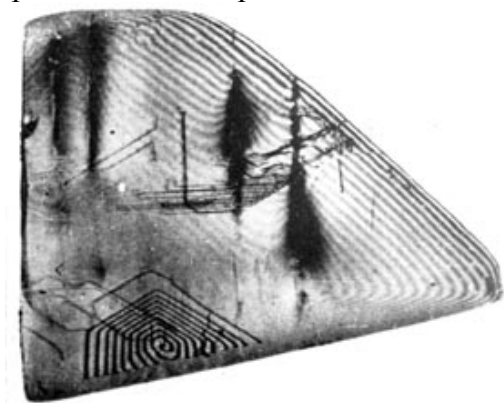


Рис.3.4. Топограмма монокристалла Si, полученная методом Ланга [5]. Тонкие черные линии, в том числе спираль - единичные дислокации, широкие темные участки - скопления дислокаций; параллельные полосы вдоль краев кристалла - экстинкционные контуры или полосы равной толщины.

На рис.3.5.приведены топограммы снятые по методу Бомана с кристалла кремния. Кристалл имел вид призмы ($2.5 \times 2.5 \times 25$ мм) с гранями параллельными плоскостям (001) , (011) , (101) . Топограммы сняты на просвет с двух взаимно перпендикулярных граней кристалла. На первой топограмме (а) видны тонкие вертикальные черные линии. Это изображения ростовых дислокаций. Горизонтальные полосы являются изображением слоёв с неоднородно распределенной примесью, которые возникают в процессе роста кристалла из-за колебаний концентрации примеси в расплаве за фронтом кристаллизации (так называемые полосы роста). На другой топограмме (б) - освещенная поверхность имеет индексы (001) видны изображения тех же дислокаций, что и на предыдущем рисунке, но ориентированных вдоль распространения пучка [19]. Анализ полученного изображения наряду с определением типа дефектов (анализ контраста многолепестковых розеток) позволяет реконструировать пространственное расположение дефектов в объёме кристалла.

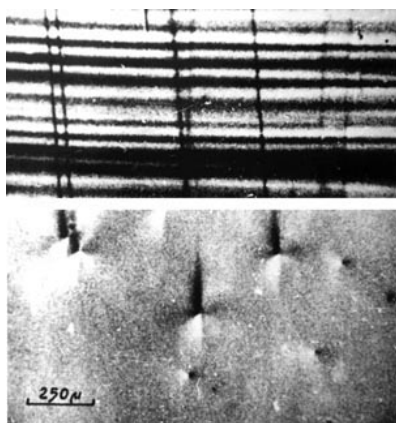


Рис.3.5. Топограммы, снятые по методу Бормана на одном и том же кристалле Si в двух взаимно перпендикулярных направлениях: отражение (220); излучение $CuK_{\alpha 1}$; время экспозиции 5 часов; а)-освещенная поверхность (110); тонкие вертикальные черные линии -изображение ростовых дислокаций; горизонтальные полосы - слои с неоднородно распределенной примесью, возникающей из-за колебаний концентрации примеси в расплаве за фронтом кристаллизации (так называемые полосы роста); б)-освещенная поверхность -(001); изображения тех же дислокаций, что и на предыдущем рисунке, но ориентированных вдоль распространения пучка [19].

Рис.3.6. Изображение магнитных доменов на рентгеновской топограмме (метод Ланга) монокристалла железо-иттриевого граната [20]. Толщина кристалла - 180мкм, излучение AgK_{α} , отражение (800), время экспозиции - 60час.

В последнее время топографические методы стали широко применяться для исследований доменной структуры ферромагнетиков и сегнетоэлектриков.



На рис.3.6.показана топограмма (метод Бормана) монокристалла железо-иттриевого граната, где хорошо видна доменная структура и ростовые дефекты в виде включений другой фазы и дислокаций. Анализ таких изображений позволяет выяснить степень и характер влияния упругих полей микронапряжений, связанных с дефектами роста, на доменную структуру кристалла.

Методами рентгеновской топографии можно изучать не только монокристаллы, но и изделия из них на различных стадиях технологического процесса. Так на рис.3.7.представлена топограмма пластины монокристаллического кремния с нанесенным рисунком будущей микросхемы. Наряду с ростовыми дислокациями (короткие косые линии) можно выявить и микродеформации на границах разных материалов, наблюдаемые в виде контраста на элементах микросхемы.

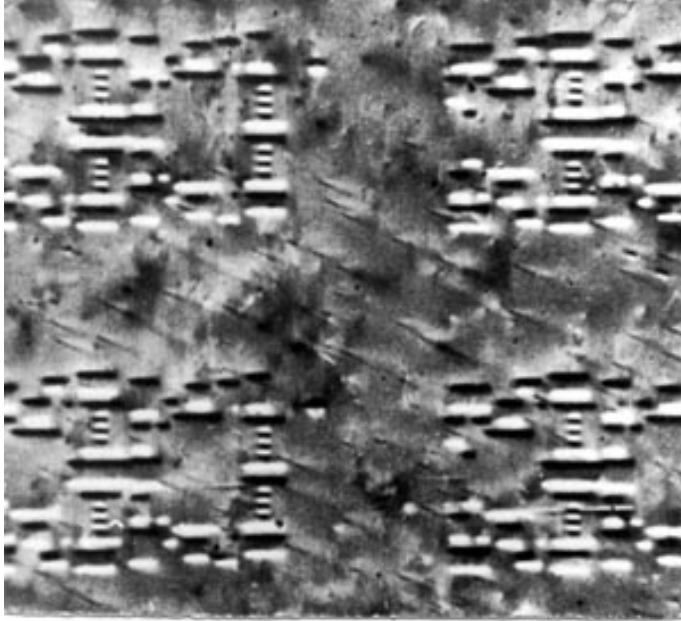


Рис.3.7. Топограмма фрагмента интегральной микросхемы, изготовленной из монокристалла кремния. На фотографии наряду с элементами топологии схемы хорошо видны ростовые дислокации.