

CATHODOLUMINESCENCE
OF SEMICONDUCTING
MATERIALS IN NARROW
ELECTRON BEAMS
IN A SCANNING
ELECTRON MICROSCOPE

V. I. PETROV

The processes of the electron probe interaction with semiconductors and insulators in the scanning electron microscope and that of the creation of light radiation, i.e. the cathodoluminescence are considered. The possibilities and information capacity of this method for the analysis of solids are also discussed.

Рассмотрены процессы взаимодействия электронного зонда растрового электронного микроскопа с полупроводниковыми и диэлектрическими объектами и возникновение светового излучения – катодолюминесценции. Обсуждаются возможности и информативность методики при анализе твердого тела.

© Петров В.И., 1997

**КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
ПОЛУПРОВОДНИКОВ В УЗКИХ
ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКАХ
В СКАНИРУЮЩЕМ
ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ**

В. И. ПЕТРОВ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

Явление катодолюминесценции – генерации светового излучения под облучением электронами – известно давно и в настоящее время широко используется во всех черно-белых и цветных электронно-лучевых трубках, фотоэлектронных умножителях, электронно-оптических преобразователях и т.д. Помимо этого катодолюминесценция как метод применяется в физическом эксперименте для исследования люминесцентных свойств различных полупроводниковых и диэлектрических материалов. Данные работы вначале проводились с использованием широких (до нескольких миллиметров в диаметре) электронных пучков, и лишь позднее (см., например, обзор [1]) для возбуждения светового излучения был применен тонкий, сфокусированный электронный зонд, что позволило существенно ограничить (локализовать) область генерации света и таким образом уже исследовать распределение люминесцентных свойств по поверхности объекта. Последнее стало возможным при использовании растрового электронного микроскопа из-за предоставляемой им возможности получения электронно-микроскопического изображения объекта в люминесцентном сигнале и точного позиционирования электронного зонда на поверхности объекта по его изображению.

Уместно остановиться на особенностях построения изображения в растровом электронном микроскопе (РЭМ) из-за его существенных отличий от общезвестных оптических и просвечивающих электронных микроскопов. В РЭМ, схема которого приведена на рис. 1, отсутствует отображающая оптическая система, которая в других микроскопах обеспечивает однозначное соответствие между точками объекта и точками изображения. В РЭМ электромагнитные линзы лишь служат для формирования тонкого электронного зонда, который с помощью отклоняющей системы заштриховывает весь наблюдаемый участок объекта рядом параллельных

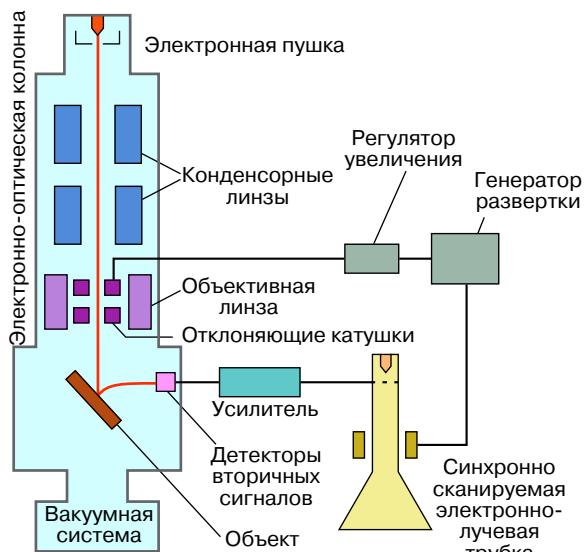


Рис. 1. Блок-схема, показывающая основные компоненты растрового электронного микроскопа

строк — растром, аналогичным раstrу в телевизионной трубке. По такому же раstrу происходит движение электронного пучка по экрану электронно-лучевой трубы видеоконтрольного устройства микроскопа, где уже формируется изображение объекта. Для его формирования может использоваться любой вторичный сигнал от объекта, возникающий из-за электронного облучения объекта, например сигнал от вторичных электронов, светового и рентгеновского излучения и др. Яркость данной точки изображения определяется величиной используемого сигнала, исходящего из соответствующей точки объекта. Однозначное соответствие между положениями электронного зонда на объекте и точками на изображении достигается за счет синхронности разверток электронных пучков на объекте и экране.

Другим отличием РЭМ является возможность одновременного получения изображений одного и того же объекта на экранах разных трубок в различных сигналах, а также присущая РЭМ очень большая глубина резкости (в 10–100 раз больше, чем у оптического микроскопа), что исключает специальные требования к качеству поверхности исследуемого объекта. Единственным условием для получения изображения в РЭМ является наличие достаточной электропроводности по поверхности объекта, обеспечивающей возможность стекания вносимого электронным зондом электрического заряда, что в случае диэлектриков достигается напылением на объект тонкой металлической пленки.

ФОРМИРОВАНИЕ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В отличие от металлов, где всегда есть значительное число свободных, отделившихся от атомов и блюжающих по металлу электронов, в полупроводниках число таких электронов проводимости существенно меньше, а остальные находятся в связанных с атомами состояниях (связанные или валентные электроны) и не могут переходить от атома к атому. Для того чтобы перевести электрон из связанного состояния в свободное, в котором он легко перемещается по телу, необходимо сообщить этому электрону некоторый запас энергии, называемой энергией активации, которая равна или несколько больше энергетического зазора между зонами электронов проводимости (зона проводимости) и валентными электронами (валентная зона), называемого шириной запрещенной зоны E_g . Эта величина для разных веществ различна, но в общем имеет значения от нескольких десятых до нескольких электронвольт (эВ).

При обычных температурах средняя энергия теплового движения много меньше этой величины, но некоторые электроны имеют энергию значительно большие, чем среднее значение, и определенная, очень небольшая доля электронов может перейти из связанного состояния в свободное, то есть из валентной зоны в зону проводимости, оставляя в этом месте полупроводника вместо нейтрального атома положительный ион — дырку.

Добавочная энергия, необходимая для освобождения электрона, может передаваться электронам извне, например при облучении светом или электронами. Вызванные этими внешними факторами дополнительные носители заряда (электроны и дырки) в отличие от носителей, созданных за счет тепловой генерации, носят название неравновесных носителей заряда.

Не следует думать, что постоянно одни и те же электроны находятся в свободном состоянии, а все остальные — в связанном. В полупроводнике все время идут два противоположных процесса. С одной стороны, процесс освобождения электронов за счет внутренней или внешней энергии, то есть генерация свободных электронов и дырок или электронно-дырочных пар. С другой — процесс захвата освобожденных электронов, то есть воссоединения их с тем или иным из оставшихся в полупроводнике ионов — атомов, потерявших свой электрон. Этот процесс называют процессом рекомбинации, в результате которого электроны возвращаются в свободные состояния в валентной зоне и исчезают свободный электрон и свободная дырка. В стационарном состоянии между процессами генерации и рекомбинации носителей заряда в полупроводнике устанавливается динамическое равновесие.

Генерация и рекомбинация носителей заряда происходят неодновременно. Они существуют некоторый, очень короткий интервал времени, называемый временем жизни, за который происходит их перемещение по полупроводнику. При рекомбинации электронов и дырок, естественно, выделяется избыточная энергия, проявляющаяся в виде дополнительных колебаний кристаллической решетки полупроводника (фононов) или образования световых квантов (фотонов). Рекомбинация электронов и дырок, приводящая к образованию фононов, называется безызлучательной; рекомбинация, приводящая к образованию фотонов, — излучательной. Последняя и представляет собой катодолюминесцентное (КЛ) излучение, появляющееся под электронным облучением.

Таким образом, в создании КЛ-излучения участвуют три процесса: генерация, движение и рекомбинация неравновесных носителей заряда. Рассмотрим эти процессы.

Генерация неравновесных носителей заряда

Падающие на объект быстрые облучающие электроны продолжают двигаться в нем по сложным траекториям, постепенно претерпевают потери энергии за счет взаимодействия с материалом объекта вплоть до полного торможения или покидания объекта в виде отраженных электронов. Величина энергетических потерь электронов первичного пучка сложным образом зависит от их энергии и таких параметров объекта, как плотность объекта, средний атомный номер и т.д.

В области потерь энергии, которую еще называют областью возбуждения, за счет электронных переходов в объекте протекают вызываемые электронной бомбардировкой разнообразные вторичные процессы. В полупроводниках и диэлектриках, как говорилось выше, рассеянная энергия может частично пойти на образование неравновесных электронно-дырочных пар. Средняя энергия образования одной такой пары несколько превышает ширину запрещенной зоны облучаемого полупроводника. Например, для арсенида галлия средняя энергия образования одной пары равна 4,6 эВ при E_g (300 K) = 1,43 эВ. В РЭМ энергия падающего электрона существенно больше средней энергии образования электронно-дырочной пары, и, таким образом, один электрон с энергией 10–20 кэВ по траектории своего движения в объекте создает несколько тысяч электронно-дырочных пар.

Важным параметром, характеризующим размер области возбуждения, является глубина проникновения первичных электронов в материал объекта или глубина зондирования объекта электронами зонда. Знание ее величины, например, позволяет правильно выбрать величину ускоряющего напряжения РЭМ при исследовании многослойной полу-

Таблица 1. Значения глубины проникновения электронов в полупроводники

Энергия электронов, кэВ	Глубина проникновения в полупроводник, мкм		
	Si	ZnS	GaAs
10	1,28	0,87	0,66
20	3,93	2,55	2,04
30	7,55	4,79	4,08

проводниковой структуры. Для справки в табл. 1 приведены значения этой величины.

Движение и рекомбинация неравновесных носителей

В простейшем случае возникшие неравновесные носители заряда приобретают направленное движение за счет диффузии и одновременно рекомбинируют из-за возвращения электронов в свободные состояния в валентной зоне. При этом, если рекомбинация излучательная, выделяется квант света с максимальной энергией, близкой к E_g . В реальных полупроводниках, где в отличие от идеальных полупроводников атомы примесей и структурные дефекты могут создавать разрешенные для нахождения электронов энергетические уровни в запрещенной зоне, рекомбинация электронов и дырок может происходить более сложным путем с участием этих уровней с выделением кванта света с энергией, существенно меньшей, чем E_g . Кроме того, в реальных полупроводниках может иметь место безызлучательная рекомбинация носителей через уровни на поверхности полупроводника.

В результате этих процессов в объекте при непрерывном облучении неподвижным электронным зондом создается стационарное распределение неравновесных электронов и дырок, подчиняющееся трехмерному уравнению диффузии.

Интенсивность КЛ-эмиссии пропорциональна плотности избыточных неравновесных носителей заряда, просуммированной по всему объему полупроводника.

Помимо интенсивности КЛ-эмиссия характеризуется спектральным составом излучения. Энергия фотонов и, таким образом, спектр КЛ-излучения содержат сведения о характеристических энергетических уровнях в объекте. Излучательные переходы можно разделить на два класса: собственные (фундаментальные) и примесные. К собственным, характеризующим непосредственно материал объекта относятся переходы зона—зона с выделением фотона с энергией, равной ширине запрещенной зоны E_g , и рекомбинация свободного экситона (система связанных друг с другом электрона и дырки) с выделением фотона с энергией $E - E_x$, где E_x — энергия

связи экситона. В непрямозонных полупроводниках, таких, как, например, GaP, фундаментальное излучение очень слабое, поскольку в отличие от прямозонных полупроводников, таких, как GaAs, при рекомбинации электрона и дырки обязательно должно происходить образование фонона с передачей части энергии кристаллической решетке, а появление дополнительной частицы резко уменьшает вероятность процесса. В связи с этим собственное излучение в непрямозонных полупроводниках относительно слабое, особенно в сравнении с излучением, связанным с наличием примесей и дефектов. При комнатной температуре такое излучение может быть сделано гораздо более интенсивным, чем собственное. В терминологии, связанной с люминофорами, такие активирующие люминесценцию примеси называют активаторами. В присутствии примесей в объекте могут также образовываться связанные на них экситоны, при рекомбинации которых возникают фотоны с энергией $h\nu = E_g - E_x - E_b - mE_{ph}$, где E_b – энергия связи экситона с примесным атомом, E_{ph} – энергия эмиттируемых фононов и m – число фононов. В реальных материалах доминирующим излучением является излучение за счет примесных переходов через уровни примесей и дефектов.

Остановимся на одной из важных характеристик катодолюминесценции в узких электронных пучках, а именно на степени локальности получаемой информации об объекте (в микроскопии этот параметр называют пространственным разрешением). По логике поперечный размер излучающего объема будет определяться соответствующим размером области, где существуют неравновесные носители заряда, включающей область их генерации и последующей диффузии. Обычно этот размер вычисляется как геометрическая сумма размера электронного зонда на объекте, поперечного размера области генерации носителей, приблизительно равного по величине глубине проникновения электронов в объект, и диффузионной длины неосновных носителей заряда. Однако [1] диффузионное размытие носителей существенно ограничивается из-за оттока носителей на поверхность и их безызлучательной рекомбинации там. В результате на практике в КЛ-режиме РЭМ реализуется довольно высокое значение пространственного разрешения. Так, при 1 кВ на массивном объекте было реализовано в РЭМ в КЛ-режиме значение пространственного разрешения в 60 нм. Еще более высокие результаты могут быть достигнуты на тонких объектах. Тем не менее значение пространственного разрешения, реализуемого при работе в наиболее распространенном в РЭМ режиме вторичной электронной эмиссии (2–5 нм) и обычно приводимого в проспектах по РЭМ, в режиме КЛ остается недостижимым. Рекордным для люминесценции следует считать значение пространственного разрешения, достигнутое в сканирующем туннельном микроскопе, однако там имел

место отличный от катодолюминесценции механизм возникновения люминесценции.

АППАРАТУРА

Стандартная экспериментальная установка включает обычный РЭМ или его просвечивающий аналог, систему сбора светового излучения и его вывода за пределы колонны микроскопа (коллекторная система), систему спектрального анализа КЛ-излучения (обычно монохроматор) и систему регистрации. Коллекторная система чаще всего является зеркально-линзовой и конструируется так, чтобы собрать световое излучение с объекта как можно полнее. В качестве детекторов светового излучения при работе в видимой области спектра используют фотоэлектронные умножители, а в ближней инфракрасной области – твердотельные фотодетекторы.

Обычные, наиболее распространенные режимы работы такой установки – регистрация КЛ-изображения объекта и регистрация спектра КЛ-излучения. В первом случае используется либо полный сигнал КЛ и излучение попадает на фотодетектор, минуя монохроматор, либо сигнал КЛ в фиксированном спектральном интервале, так называемый сигнал монохроматической КЛ, для получения которого КЛ-излучение перед попаданием на фотодетектор пропускается через соответствующим образом настроенный монохроматор. В этом режиме сканирование осуществляется электронным зондом по поверхности объекта. Во втором случае электронный зонд неподвижен и установлен на определенную, выбранную точку объекта, а монохроматор сканирует по заданному спектральному диапазону. Таким образом получают спектр КЛ-излучения из данной точки объекта.

ИНФОРМАТИВНОСТЬ СИГНАЛА КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

К характеристикам сигнала КЛ, которые несут полезную информацию об объекте, в основном относятся полная интенсивность КЛ-излучения, так называемая интегральная интенсивность и спектральный состав сигнала КЛ. Рассмотрим примеры получаемой информации при регистрации этих характеристик.

Интенсивность сигнала интегральной катодолюминесценции

Это наиболее просто регистрируемая характеристика сигнала КЛ. Изображение в этом случае представляет собой не что иное, как карту распределения по поверхности объекта темпа фотонной эмиссии, причины изменения которого при переходе с одного места объекта на другое могут быть различными.

Интенсивность КЛ-излучения зависит от нескольких параметров, каждый из которых может иметь неоднородное распределение по поверхности объекта. Например, наличие на поверхности металлических контактов приводит к изменению степени потерь энергии электронами зонда непосредственно в основном материале объекта и соответственно к изменению люминесцентных характеристик по поверхности объекта. Наличие пленок загрязнений или вариации толщины диэлектрических покрытий могут приводить к вариациям степени отражения света от границы объект–вакуум при его выходе из объекта. Имеется большое число факторов, влияющих на соотношение эффективностей каналов излучательной и безызлучательной рекомбинации в различных местах объекта, что сказывается на локальных люминесцентных характеристиках. К ним относятся, например, тип и концентрация легирующей примеси и наличие дефектов структуры. Последние чаще всего проявляют себя как центры безызлучательной рекомбинации и выглядят на изображении в виде темных пятен (рис. 2).

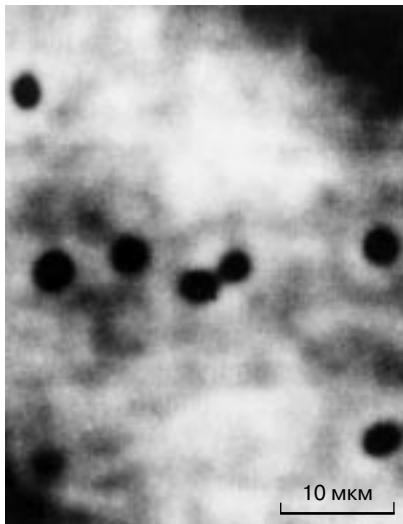


Рис. 2. Дислокации в GaAs : Te в сигнале интегральной КЛ. Концентрация теллура 10^{17} см^{-3}

Спектральный состав сигнала катодолюминесценции

Спектр КЛ-излучения несет информацию о механизмах излучательной рекомбинации, которые имеют место в данной области объекта. Выделяя с помощью монохроматора тот или иной участок спектра, соответствующий определенному механизму излучательной рекомбинации, и используя этот сигнал для построения изображения, получают карту распределения данного рекомбинационного

механизма по поверхности объекта. Такая картина будет представлять собой карту распределения отдельных фаз по поверхности объекта, если каждой фазе соответствует КЛ-эмиссия в определенном участке спектра. Такой режим можно использовать для неразрушающего контроля многослойных структур, если каждый слой характеризуется своим диапазоном длин волн КЛ-излучения. При наличии более чем двух фаз наглядным является цветное представление изображения, например методом цветной КЛ [2], при которой также легко заметить взаимное проникновение фаз одной в другую. Это видно на рис. 3, где таким способом представлено изображение кристалла CdS с прочерченной по его поверхности металлическим ножом полосой (полоса



Рис. 3. Изображение кристалла сульфида кадмия с прочерченной металлическим ножом полосой в режиме цветной КЛ. Снимок любезно предоставлен Г.В. Сапариным

из красных точек). Внесенные деформации привели не только к появлению темных точек на изображении из-за появления центров безызлучательной рекомбинации, связанных со структурными дефектами, но и к образованию новых излучательных центров красной люминесценции, по-видимому связанных с перераспределением в деформационном поле атомов примесей.

Успехи методов эпитаксиального выращивания привели к созданию специальных высокосовершенных гетероструктур, таких, как структуры с

квантовыми ямами, в которых чередуются слои полупроводниковых материалов с разной шириной запрещенной зоны и где можно создать условия для возникновения квантоворазмерного эффекта. Квантовая яма (см. [3–5]) представляет собой тонкий слой узкозонного материала, помещенный между слоями широкозонного материала, и является для носителей заряда двумерной структурой. В первом приближении энергетические положения электронов в квантовой яме могут быть рассчитаны с помощью квантовой механики. Важными люминесцентными свойствами таких ям являются, во-первых, сильная зависимость энергии эмитируемого фотона от толщины слоя ямы. И во-вторых, поскольку в слое ямы удерживаются как электроны, так и дырки, там формируются экситоны с сильной связью, а так как экситоны имеют тенденцию рекомбинировать излучательно, то эффективность излучательной рекомбинации в слое ямы велика вплоть до комнатных температур. Насколько высока чувствительность излучения к изменению толщины слоя ямы, говорит тот факт, что изменение толщины слоя на высоту лишь одного монослоя смещает положение экситонного пика на несколько нанометров, что легко поддается измерению. Поэтому (см., например, [1]) предложено использовать экситон в квантовой яме для контроля нарушения границ слоя ямы. Таким образом, получая изо-

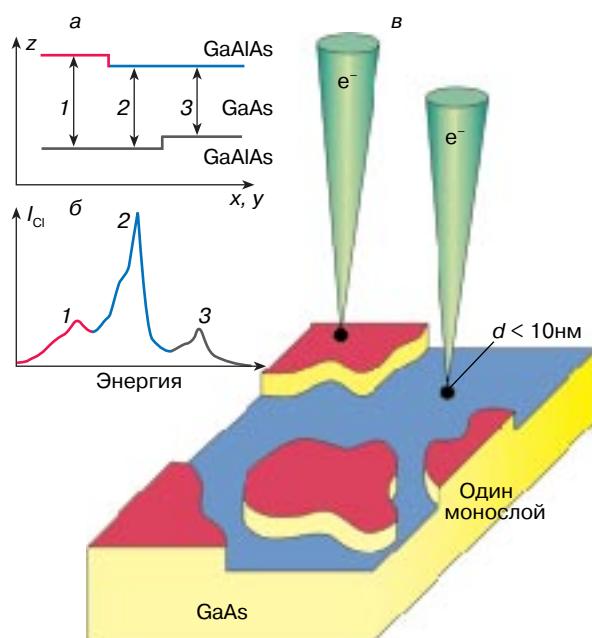


Рис. 4. Принцип КЛ-отображения острековкой природы границ раздела структуры с одиночной квантовой ямой, имеющей на каждой границе раздела остреки моноатомной высоты (а), б – КЛ-спектр с тремя пиками, соответствующими трем различным значениям толщины слоя ямы, в – рельеф нижней части границы раздела [1]

брожения в монохроматической КЛ, на границах раздела удалось обнаружить гигантские (в несколько нанометров) островки роста толщиной в один моносвой (рис. 4).

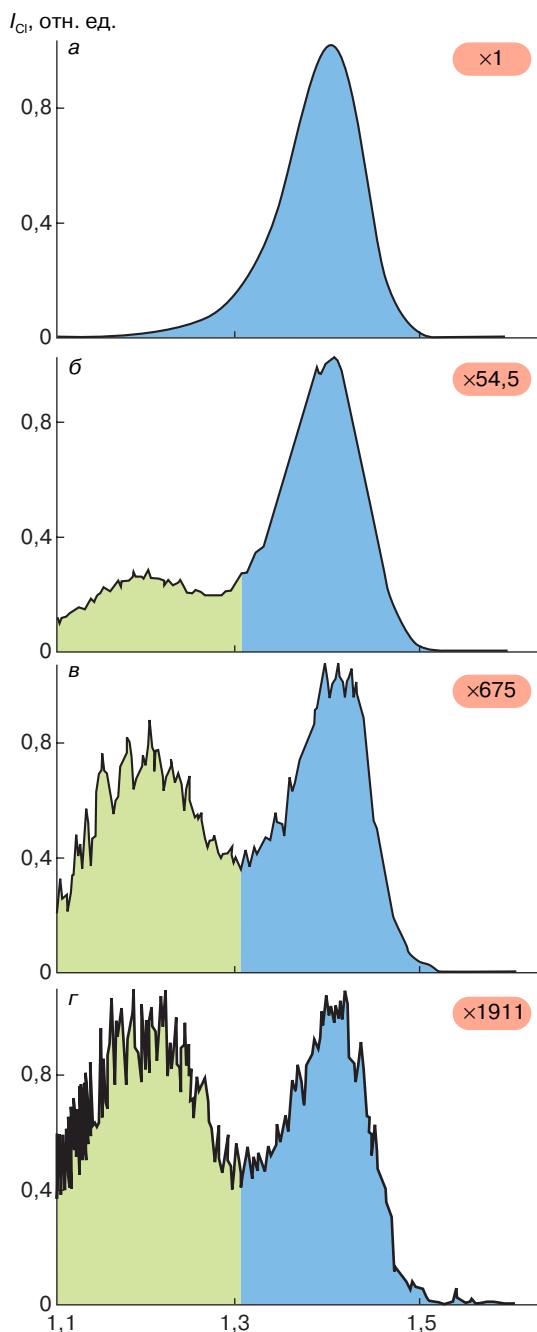


Рис. 5. Спектры КЛ при 80 К образца CdTe : In, имплантированного ионами Xe^+ с энергией 100 кэВ и стравленного на глубину 140 нм, при различных ускоряющих напряжениях: 20 (а), 7,368 (б), 2,714 (в) и 1 кВ (г). Глубина проникновения электронов составляет соответственно 1,44; 0,25; 0,044 и 0,0078 мкм

В КЛ-режиме, меняя ускоряющее напряжение и наблюдая спектры, можно реализовать уникальную возможность метода и получать информацию об объекте в третьем измерении. Она незаменима при изучении ионно-имплантированных объектов, так как глубина проникновения в объект 1–20-кэВ электронов сравнима с глубиной проникновения 50–200-кэВ ионов, обычно используемых в полупроводниковой технологии. Исследования (рис. 5) подтвердили вторичный эффект вбивания имплантированных атомов, поскольку полоса люминесценции с энергией 1,2 эВ на вызванных ими дефектах наблюдалась с глубин на несколько сот нанометров больше проекции пробега имплантированных ионов на нормаль к поверхности (110 нм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный материал не претендует на полноту освещения всех аспектов КЛ-микроскопии и КЛ вообще как явлении. Не обсуждены вопросы об артефактах. Также мы опустили использование КЛ-методики для исследования геологических и биологических объектов из-за специфических методик препарирования образцов.

К ближайшим перспективам следует отнести переход от качественных методов к количественным, что позволило бы, учитывая существенно более высокую чувствительность КЛ-анализа по сравнению

с рентгеноспектральным, контролировать реально используемые концентрации легирующих примесей в ряде полупроводников, а также расширение спектрального диапазона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров В.И. // Успехи физ. наук. 1996. Т. 166. С. 859–871.
2. Стивак Г.В. и др. // Там же. 1974. Т. 113. С. 695–699.
3. Демиховский В.Я. // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 5. С. 80–86.
4. Шик А.Я. // Там же. С. 87–92.
5. Борисенко В.Е. // Там же. С. 100–104.

* * *

Виктор Иванович Петров, доктор физико-математических наук, доцент кафедры физической электроники физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, лауреат Ломоносовской премии. Область научных интересов: электронная микроскопия, полупроводники, катодолюминесценция. Автор шести обзоров в отечественных и зарубежных журналах, более 150 научных статей и одного открытия.