

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Ложкин Максим Сергеевич

**Обратное рассеяние электронов средних энергий в твердых
телах и их влияние на процессы индуцированного осаждения
углеводородов**

Научная специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических
наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Чижов Юрий Владимирович

Санкт-Петербург — 2023

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	11
1.1 Методы растровой электронной микроскопии	11
1.1.1 Область взаимодействия и информационная глубина	13
1.1.2 Проникновение электронного пучка в твёрдое тело	16
1.1.3 Обратное рассеяние электронов (ОРЭ) и вторичная электронная эмиссия (ВЭ)	21
1.2 Методики послойного анализа образцов	28
1.2.1 Анализ структуры образца при помощи рентгеновского излучения	30
1.2.2 Методы анализа многослойных образцов при помощи рассеянных электронов	33
Глава 2. Экспериментальные методы	40
2.1 Описание экспериментальной установки	40
2.2 Выращивание углеродных нано- и микроструктур при облучении неподвижным электронным пучком	42
2.3 Приготовление многослойных образцов	44
2.4 Получение поперечных срезов	46
Глава 3. Теоретические методы исследования	49
3.1 Выбор дифференциальных сечений упругого и неупругого рассеяния	49
3.1.1 Модели упругого рассеяния электронов	50
3.1.2 Неупругие столкновения и потери энергии	54
3.2 Программный продукт для моделирования электронного рассеяния в твёрдом теле <i>Electron Scattering.BSE</i>	59
Глава 4. Результаты и их обсуждение	70

4.1	Исследование механизма формирования углеродных микро- и наноструктур при непрерывном облучении неподвижным электронным пучком	70
4.1.1	Осаждение наностолбиков в режиме, ограниченном скоростью реакций	72
4.1.2	Осаждение микроколец в режиме, ограниченном переносом массы	81
4.2	Исследование зависимости размера области эмиссии ОРЭ от толщины и состава слоёв в многослойных структурах	111
4.2.1	Двухслойные структуры	113
4.2.2	Структуры, содержащие более двух слоёв	126
4.2.3	Перспективы нанотомографии	127
4.3	Сравнение полученных результатов с результатами, основанными на измерении тока ОРЭ	129
	Заключение	131
	Список сокращений и условных обозначений	133
	Список литературы	134

Введение

Исследование структуры, состава и физических свойств поверхности и расположенных на малой глубине слоёв твёрдых тел представляет принципиальный интерес для многих разделов физики и техники. Эта задача решается различными методами. Среди них одно из центральных мест принадлежит методам, использующим облучение образцов пучком ускоренных электронов. Облучение сопровождается эмиссией электронов и фотонов с различной энергией, детектирование которых даёт разнообразную информацию [1]. В потоке частиц, выходящих с поверхности массивного образца, присутствуют обратнорассеянные электроны (ОРЭ). Таковыми являются электроны, которые после одного или нескольких актов рассеяния на большие углы изменили направление движения на противоположное и покинули образец. Энергия ОРЭ лежит в диапазоне от исходной энергии E_0 до 50 эВ. Нижняя граница условно отделяет ОРЭ от вторичных электронов (ВЭ). Пучок рассеянных электронов заполняет область, которую называют «объем взаимодействия». Протяжённость этой области вдоль оси пучка совпадает с длиной пробега электронов. Максимальная глубина z_m выхода ОРЭ меньше длины пробега, так как достигшие этой глубины электроны должны сохранить значительную часть исходной энергии, чтобы вернуться к поверхности. Ширина пучка ОРЭ определяется максимальным расстоянием r_m от точки падения первичного пучка до точек пересечения траекторий ОРЭ с поверхностью образца. Величина отношения $\frac{r_m}{z_m}$ определяет форму области эмиссии ОРЭ.

Интенсивность потока ОРЭ с поверхности неоднородного образца, состоящего из двух или более слоёв различных материалов, зависит от состава, толщины и взаимного расположения дискретных слоёв. Эта зависимость позволяет использовать измерения коэффициента обратного рассеяния для решения важной практической задачи – определения толщины покрытий, нанесённых на массивную подложку. Состав и толщина приповерхностных слоёв образца влияют не только на ток ОРЭ, но и на форму и протяжённость области эмиссии, причём значительно сильнее, чем на ток. В связи с этим кажется возможным облегчить расшифровку информации, заменяя (или дополняя) традиционные измерения тока ОРЭ измерениями линейных размеров области эмиссии. На первый

взгляд, определить протяжённость области эмиссии ОРЭ многократно сложнее, чем измерить их ток. Известно лишь немного работ по определению формы пучка электронов, рассеянных в газах или в твёрдых телах [2–4]. Трудноразрешимой проблемой является экспериментальное определение глубины эмиссии ОРЭ. В то же время измерение характерной величины латерального распространения ОРЭ не встречает принципиальных затруднений. С этой целью на образец наносят плёнку резиста и определяют смещение границы засвеченного и проявленного резиста при последовательном увеличении тока луча [5–7]. Такие измерения позволяют оптимизировать программу развёртки луча при обработке образцов методом электронной литографии. Недавно была предложена методика измерения радиального распределения ОРЭ, свободная от перечисленных недостатков [8]. Основная идея состоит в замене резиста слоем адсорбированных углеводородов, молекулы которых, как и молекулы резиста, испытывают радиационно-химические превращения. Адсорбированные углеводороды присутствуют на поверхности всех образцов, помещённых в камеру РЭМ при типичном давлении остаточных газов $10^{-6} - 10^{-7}$ Торр. При облучении образца сфокусированным пучком электронов молекулы диффундируют к точке падения пучка и, попадая в зону эмиссии ОРЭ, распадаются, что приводит в конечном итоге к образованию кольцеобразного слоя аморфного углерода. Диаметр углеродного кольца зависит от локальной плотности тока и может служить мерой ширины r_m латерального распространения ОРЭ. Глубину эмиссии z_m при необходимости можно найти, используя результаты моделирования или полуэмпирические аналитические соотношения, связывающие z_m с r_m .

Таким образом, измерение пространственного распределения ОРЭ позволяет проверить корректность различных моделей рассеяния электронов и является промежуточным этапом на пути к анализу глубинной структуры образца.

Целью диссертационной работы является выяснение особенностей обратного рассеяния электронов, которые могут быть использованы для изучения внутреннего состава твёрдых тел, в частности, неоднородных по своему составу.

Для достижения этой цели потребовалось решить следующие **задачи**.

1. Разработка методов исследования латерального распределения ОРЭ, сочетающих прямые измерения с моделированием электронных траекторий методом Монте-Карло, и их применение к неоднородным по глубине образцам.

2. Сопоставление оценок размера и формы облака ОРЭ в неоднородных образцах, полученных при использовании различных моделей рассеяния, и обоснование выбора оптимальной модели рассеяния пучка ускоренных электронов в твёрдом теле.
3. Экспериментальное исследование закономерностей формирования углеродных микро- и наноструктур на поверхностях, облучаемых сфокусированным пучком электронов.
4. Поиск корреляции между диаметром углеродных микроколец и распределением по глубине дискретных слоёв образца, отличающихся по элементному составу и плотности материалов.
5. Оценка относительного вклада вторичных электронов в расширение эффективной зоны радиационного воздействия нанометрового пучка электронов.

Научная новизна:

Впервые определены размер и форма облака ОРЭ в неоднородных образцах посредством прямых измерений диаметра углеродных микроколец в сочетании с моделированием электронных траекторий методом Монте-Карло.

Впервые получены аналитические зависимости протяжённости латерального распространения ОРЭ от толщины покрытий, нанесённых на массивные подложки. Показано, что вид зависимости определяется соотношением плотности материалов подложки и поверхностного слоя.

Впервые отмечено совпадение максимальной длины траекторий ОРЭ, рассчитанной на основе модели диффузного рассеяния из точечного источника, с максимальной длиной пробега электронов, измеренной в экспериментах по пропусканию электронного пучка через тонкие плёнки.

Впервые выявлен линейный характер роста глубины эмиссии ОРЭ из неоднородных образцов с увеличением усреднённой обратной плотности пересекаемых ОРЭ слоёв.

Практическая значимость работы. Предложена и апробирована методика неразрушающего контроля и измерения толщины однослойных и многослойных тонких покрытий, нанесённых на массивные подложки. Такие покрытия применяются в различных областях техники. Проведение измерений не требует предварительного изготовления серий стандартов, аттестованных другими методами.

Предложенная методика в несколько раз менее чувствительна к флуктуациям эмиссии катода, чем методики, основанные на измерении тока ОРЭ.

Методология и методы исследования. В работе использовался комплексный подход исследования явлений электронного рассеяния и индуцированного осаждения на поверхности неоднородных образцов, включающий в себя теоретическое исследование с применением компьютерного моделирования электронного рассеяния методом Монте-Карло и совокупность практических методов подготовки (вакуумное термическое испарение, вакуумное ионное распыление), исследования микрорельефа (сканирующая электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия) и верификации внутренней структуры (формирование поперечного среза) многослойных структур. Также проведён неразрушающий анализ внутренней структуры неоднородных образцов с использованием нового экспериментального метода, основанного на явлении индуцированного электронным пучком осаждения углеводородов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Метод индуцированного осаждения прекурсора сфокусированным пучком электронов средних энергий позволяет реализовать целенаправленное формирование кольцевых наноструктур на поверхности.
2. Модель индуцированного осаждения, связывающая диффузионный поток молекул углеводородов с удалённой от центра частью латерального распределения плотности тока обратнорассеянных электронов, объясняет изменение размера кольцевых структур в зависимости от параметров пучка первичных электронов.
3. Плотность твёрдого тела является основной физической характеристикой, определяющей форму и протяжённость облака обратнорассеянных электронов на его поверхности.
4. Характер зависимости размера микрокольца от толщины слоя, нанесённого на массивную подложку, определяется соотношением плотностей материалов слоя и подложки. Размер кольца монотонно растёт, когда плотность материала слоя меньше плотности подложки, и линейно падает в обратном случае.

Достоверность результатов компьютерного моделирования процессов электронного рассеяния в твёрдом теле подтверждается их соответствием пред-

сказаниям теоретических моделей и результатам моделирования, полученных другими авторами для типовых образцов.

Достоверность измерений размеров углеродных микроколец обеспечивается их воспроизводимостью для образцов одинакового состава, а также достаточным объёмом накопленного материала.

Достоверность результатов измерения толщин слоёв многослойных структур подтверждается их соответствием результатам измерений, проведённых на поперечных срезах неоднородных образцов с использованием современного высокоточного оборудования *Zeiss CrossBeam 1540XB*.

Установленная зависимость максимальной длины траекторий обратнорасеянных электронов от плотности и элементного состава образцов согласуется с широко используемыми в литературе полуэмпирическими соотношениями, полученными при анализе прохождения ускоренных электронов через тонкие плёнки.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на следующих конференциях и семинарах:

1. Жданов Г.С., Ложкин М.С. Новый подход к глубинному зондированию многослойных структур в РЭМ // В кн.: Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях наноструктур и наноматериалов: тез. докл. 25-й Российской конференции по электронной микроскопии, т.1 — Черноголовка, 2014. — Черноголовка, изд-во Черноголовка, 2014.
2. Transient stage of nanopillar growth by focused electron beam induced deposition of carbon / Manukhova A.D., Lozhkin M.S., Zhdanov G.S. // В кн.: The 4th International Scientific Conference «State-of-the-art Trends of Scientific Research of Artificial and Natural Nanoobjects» : тез. докл. конф. — СПб, 2014. — СПб, изд-во СПбГУ, 2014
3. Dynamics of carbon nanopillar growth on bulk and thin substrates irradiated by a focused electron beam / Zhdanov G.S., Manukhova A.D., Lozhkin M.S. // в кн.: Nanotech 2014 Vol.1 «Nanotechnology 2014: Graphene, CNTs, Particles, Films & Composites» : тез. докл. конф. — 2014
4. Жданов Г.С., Ложкин М.С. Визуализация подповерхностных наноструктур в РЭМ и определение их положения в глубине образца // В кн.: XIX Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и ана-

литическим методам исследования твердых тел: тез. докл. конф. — Черноголовка, 2015. — Черноголовка, изд-во Черноголовка, 2015.

5. Reconstruction of a focused e-beam profile in amorphous carbon using diffusion of n-alkane molecules along carbon nanopillar sidewalls / Zhdanov G.S., Lozhkin M.S. // в кн.: International Conference «Diffusion fundamentals VII» : тез. докл. конф. — Черноголовка, 2017. — Черноголовка, изд-во Черноголовка, 2017.

Личный вклад. Экспериментальные результаты, описывающие поведение наностолбиков на массивных подложках, получены автором совместно с Г. С. Ждановым и А. Д. Мануховой при непосредственном участии автора. Результаты, отражающие поведение наностолбиков на тонких плёнках и микроколец на массивных однородных и неоднородных образцах получены автором лично. Подготовка тонких плёнок аморфного углерода, массивных подложек и многослойных образцов методом вакуумного термического испарения *Au/Si*, *Al/Cu*, *C/Pt*, на которых выполнена основная часть работы, произведена лично автором. Изготовление серии многослойных образцов *C/Pt* методом вакуумного ионного распыления произведена В. Ю. Михайловским под руководством автора. Автор принимал активное участие в обсуждении, анализе и интерпретации экспериментальных результатов, а также подготовке публикаций по теме работы. Кроме того, лично автором было произведено компьютерное моделирование процессов электронного рассеяния и выполнены последующие расчёты для определения толщин слоёв методом электронной нанотомографии.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 8 печатных работах, 3 из которых изданы в журналах, включенных в систему цитирования Web of Science:

1. Controlling the Growth Dynamics of Carbon Nanotips on Substrates Irradiated by a Focused Electron Beam / G.S. Zhdanov, A.D. Manukhova, M. S. Lozhkin // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. — 2014. — Сент. — Т. 78, вып. 9. — С. 881-885.
2. A new approach to probing the depths of multilayer structures in SEM / G.S. Zhdanov, M. S. Lozhkin // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. — 2015. — Ноябрь. — Т. 79, вып. 11. — С. 1340–1344.
3. Anomalous Asymmetry of Carbon Nanopillar Growth on Both Sides of a Thin Substrate Irradiated with a Focused Electron Beam / G.S. Zhdanov,

M. S. Lozhkin, A.D. Manukhova // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Technique. — 2017. — Т. 11, вып. 5. — С. 969-972.

5 работ представлены в тезисах докладов, список которых приведён в предыдущем параграфе.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 142 страницы с 53 рисунками и 6 таблицами. Список литературы содержит 114 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Методы растровой электронной микроскопии

Открытие электрона Томсоном (*Thomson J.J.*) в 1898 совместно с последующими экспериментальными исследованиями Резерфорда (*Rutherford E.*), позволившие создать первые структурированные модели вещества, поставили перед научным сообществом серьёзную задачу наблюдения микрообъектов. Особую роль на пути к решению этой проблемы сыграло установление волновой природы материальных тел и элементарных частиц, в частности, электронов, произведённое де Бройлем (*deBroglie L.*) в 1927 году. Это открыло перед исследователями принципиальную возможность использования электронов в качестве зондирующего воздействия на образец аналогичного пучку фотонов видимого света в оптической микроскопии. Появление электронной микроскопии, без сомнения, послужило огромным толчком для развития бесчисленного числа направлений научного исследования, так или иначе связанных с наблюдением микрообъектов. Создание первых прототипов электронного микроскопа было осуществлено в 1931 году Эрнстом Руска и Максом Кноллом (*Ruska E., Knoll M.*) в Германии, в 1934 - Мартоном (*Marton L.*) [9] в Бельгии, а в 1939 - группой учёных под руководством Верцнера В.Н. в СССР.

Первые электронные микроскопы были просвечивающего типа и, помимо множества технических сложностей, связанных с функционированием фокусирующих систем, производили сильное разрушающее воздействие на облучаемый образец, связанное, в частности, с нагревом исследуемого образца. В 1938 году фон Арденне (*vonArdenne M.*) [10; 11] был создан прототип первого сканирующего просвечивающего микроскопа, осуществлявшего развёртку электронного луча вдоль образца. Этот подход дал возможность распределить электронную плотность по площади сканирования, снизив тем самым степень воздействия в каждой облучаемой точке. Продолжение развития идей сканирующей (растровой) электронной микроскопии (РЭМ) было осуществлено группой учёных под руководством Зворыкина (*Zworykin V.A.*) [12]. Созданный ими прибор позволял достичь разрешения в 50нм, что существенно уступало предельным

возможностям активно разрабатываемых в то время просвечивающих электронных микроскопов. В связи с этим метод сканирующей электронной микроскопии посчитали бесперспективным и соответствующие исследования прекратились. Дальнейшее развитие РЭМ тесно связано с именем Чарльза Отли (*Oatley C.W.*), который сформулировал тезис о том, что для решения множества задач вовсе не нужно высокое разрешение, а всю необходимую информацию об образце можно получить, работая при умеренном увеличении. Работы Отли и его учеников сыграли ключевую роль в развитии и, что особенно важно, распространении методики сканирующей электронной микроскопии. Одним из первых успешных шагов в этом направлении стало создание растрового электронного микроскопа и получение первых изображений псевдотрёхмерного рельефа поверхности, сформированных из сигнала низкоэнергетичных вторичных электронов [13] одним из учеников Отли, МакМулланом (*McMullan D.*). Отдельного упоминания заслуживает работа по созданию более совершенного детектора вторичных электронов, произведённая ещё двумя учениками Отли, Эверхартом (*Everhart T.E.*) и Торнли (*Thornley R.F.M.*) [14]. Замена электронного умножителя комбинацией сцинтиллятора и фотоумножителя при детектировании электронов позволила им существенно улучшить соотношение сигнал-шум и повысить величину исходного сигнала. Достигнутый прогресс позволил уверенно заявить о том, что растровая электронная микроскопия представляет собой конкурентноспособную методику, обладающую неоспоримыми достоинствами: лёгкостью в приготовлении образцов, высокой глубиной резкости, наглядностью и простотой расшифровки получаемых снимков, а также гибкостью в отношении размеров и типов исследуемых образцов.

С момента появления первых электронных микроскопов одним из побочных явлений наблюдения образцов являлось осаждение, индуцированное электронами, впервые замеченное Стюартом (*Stewart R.L.*) в 1934 [15]. Появление осадка на поверхности образцов при электронном облучении рассматривалось исключительно как негативный фактор. Природа его возникновения была определена Энносом (*Ennos A.E.*) [16], установившим преимущественно углеродный состав осадка. Предложенный им механизм формирования загрязнения состоит в адсорбции углеводородов, присутствующих в составе атмосферы остаточных газов вакуумной камеры, на поверхности образца. Воздействие электронов на эти адсорбированные молекулы приводит к образованию наблюдаемой

экспериментально углеродной плёнки. Для борьбы с углеродным загрязнением применялись разнообразные методы, включающие охлаждение внутренних частей вакуумной камеры для предупреждения конденсации углеводородов на образце, а также применение безмасляных (преимущественно, ртутных) насосов для вакуумных систем. Лишь в 1960 Кристи (*Christy R.W.*) [17] показал возможность использования индуцированного осаждения для контролируемого создания микрорельефа на поверхности образца путём её облучения электронным пучком в присутствии паров элементоорганических соединений. Эта идея легла в основу методики, известной как осаждение, индуцированное электронным пучком (*Electron Beam – Induced Deposition (EBID)*). В настоящее время активно изучаются процессы, лежащие в основе данного способа изменения микрорельефа поверхности [18; 19]. Методика *EBID* предполагает применение различных прекурсоров для создания наноструктур заданного химического состава. В то же время, присутствующие в камере любого серийного РЭМ молекулы углеводородов вполне могут использоваться в качестве прекурсора для осаждения углеродных без необходимости введения дополнительного источника материала. В данной работе предлагается оригинальный метод регистрации пространственного (радиального) распределения плотности тока обратнорассеянных электронов при помощи индуцированного осаждения углеводородов. Он позволяет судить о внутренней структуре неоднородных образцов по форме углеродного осадка, формирующегося на поверхности при облучении. Применение метода требует понимания основных процессов, связанных с рассеянием электронного пучка в твёрдом теле, о которых далее и пойдёт речь.

1.1.1 Область взаимодействия и информационная глубина

Появление области взаимодействия связано с поведением падающего электронного пучка, проникающего через поверхность вглубь образца. В процессе движения происходит взаимодействие потока падающих электронов с образцом. Часть этих электронов может быть рассеяна атомами кристаллической решётки или электронами вещества. В результате рассеяния на тяжёлых атомах движущиеся электроны отклоняются от своего первоначального направления. Это приво-

дит к расширению и перераспределению плотности в изначально сфокусированном направленном потоке электронов. Взаимодействию первичных электронов с электронами вещества, в свою очередь, сопутствует передача энергии и импульса. Первичный электрон замедляется, а переданная энергия может расходоваться на генерацию вторичных продуктов облучения. Совокупность упомянутых процессов взаимодействия с веществом приводит к формированию распределения электронной плотности вдоль направления движения падающего пучка. Объём, ограничивающий это распределение, называется областью взаимодействия.

Представление о размерах и форме области взаимодействия имеет большое значение для методик анализа, связанных с применением зондирующего электронного облучения образца. Бурное развитие подобных методик послужило толчком для ряда экспериментальных и теоретических изысканий на эту тему.

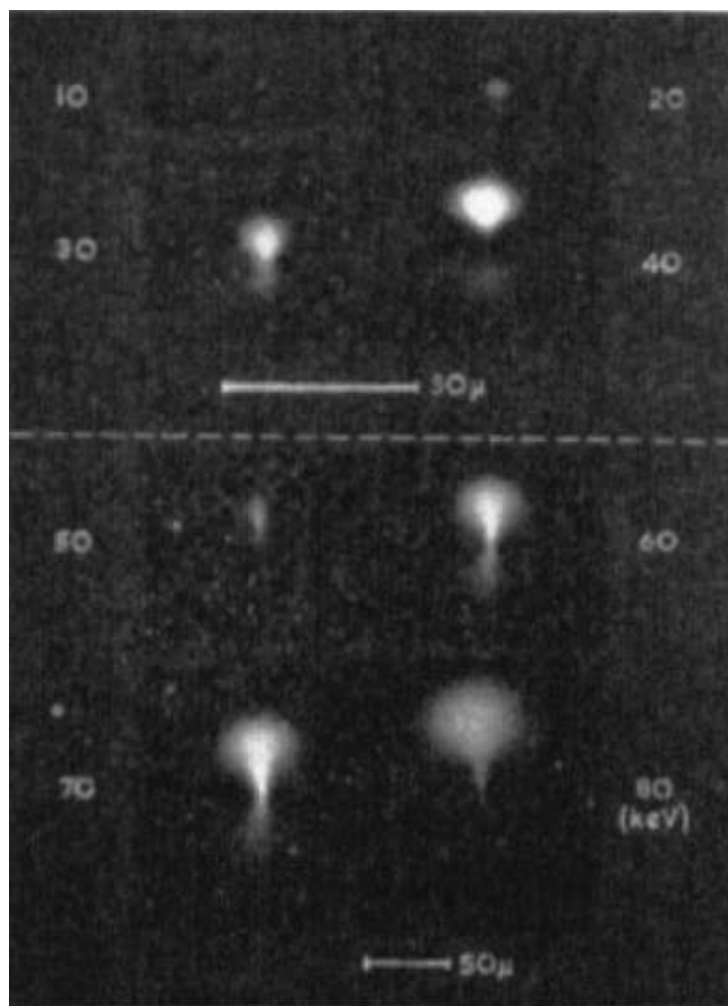


Рисунок 1.1 — Фотографии полистирола, полученные при облучении пучком электронов с энергией от 10 кэВ до 80 кэВ. Данные из [20]

Одним из традиционных методов исследования объёма взаимодействия является наблюдение люминесценции, возникающей при облучении фосфоритов сфокусированным электронным пучком. Этот метод наиболее успешно применялся группой учёных под руководством Эренберга (*Ehrenberg W.*) в 1950-х [20; 21]. Излучение, возникающее вдоль всей траектории движения электрона в образце, является следствием неупругого рассеяния первичных электронов и связанного с ним возбуждения атомов вещества. Излучательная релаксация возникающих возбуждённых состояний отражает путь электрона в веществе и может быть зафиксирована фотокамерой. Примеры фотографий, отражающих результаты наблюдения люминесценции при облучении полистирола сфокусированным пучком электронов с энергией от 10 кэВ до 80кэВ, представлены на Рис. 1.1.

В начале 1970-х Брюер (*Brewer G.R.*) [22], а годом позже - группа учёных при участии Эверхарта (*Everhart T.E.*) [23], использовали для наблюдения области взаимодействия электронные резисты. Для электронного резиста, например, полиметилметакрилата (ПММА), характерно изменение растворимости в зависимости от дозы электронного облучения. Химическое травление ПММА после экспозиции сфокусированным электронным пучком приводит к появлению полости в слое резиста. Результаты травления (Рис.1.2), представлены серией снимков профиля ПММА при одинаковом времени экспонирования электронным пучком с начальной энергией 20кэВ, но различном времени воздействия травителя. Используя известное свойство резиста, заключающееся в том, что быстрее всего растворяются те области, которые наиболее подвержены воздействию электронов, была получена зависимость формы поперечного среза объёма взаимодействия от значения плотности тока.

Изображения, соответствующие начальным этапам травления (Рис.1.2a – c), представляют собой цилиндрические полости, расположенные непосредственно под точкой падения электронного пучка. Однако при увеличении времени травления (Рис.1.2 d – f) в процесс вовлекаются участки ПММА, которые меньше повреждены электронами, что приводит не только к увеличению, но и к изменению формы области взаимодействия вплоть до грушевидной (Рис.1.2 g). Диаметр пятна сфокусированного электронного пучка в эксперименте составлял около 1мкм, а результирующие размеры области взаимодействия в каждом из направлений составляют несколько микрометров.

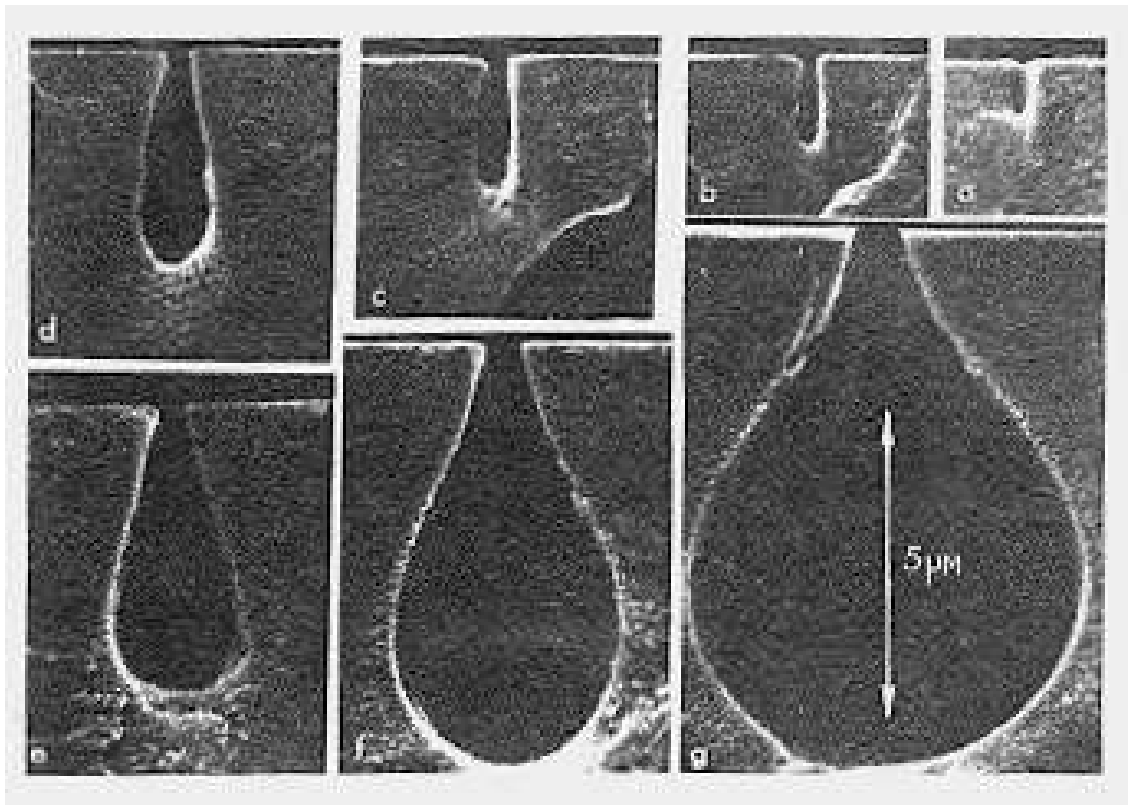


Рисунок 1.2 – Снимки поперечного среза протравленного ПММА после электронного облучения пучком с начальной энергией 20 кэВ с различной дозой экспонирования [23]

Дальнейшее развитие представлений об области взаимодействия связано с развитием компьютерного моделирования электронного рассеяния методом Монте-Карло. Обсуждению возможностей применения этого метода исследования посвящена следующая глава данной работы.

1.1.2 Проникновение электронного пучка в твёрдое тело

Изучение проникновения и распространения электронного пучка является исключительно важной задачей. С точки зрения практического использования электронной микроскопии, оценка фактического разрешения методик анализа как поверхностных, так и внутренних свойств образца, опирается на форму образующегося в процессе распространения электронного потока объёма взаимодействия.

Размер и форма области взаимодействия определяются поведением электронного пучка при попадании в подповерхностные слои вещества. Характер движения ускоренных электронов внутри твёрдого тела меняется по мере увеличения глубины проникновения. При прохождении через вещество электрон претерпевает множество актов рассеяния, которые отклоняют его от начального направления, а также приводят к потерям энергии. Многократные электронные соударения меняют характер распространения электронного пучка в образце. Число актов упругого рассеяния является удобной характеристикой для обозначения границ этапов распространения электронов в образце. Можно выделить три основных этапа, последовательно сменяющих друг друга по мере увеличения глубины проникновения электронов. Начальный этап «однократного» (*plural*) рассеяния сменяется «многократным» (*multiple*) рассеянием после 20 – 30 соударений. Согласно теории, предложенной Бозе в 1929 (*Bothe W.*) [24], в режиме многократного рассеяния угловое распределение прошедших через слой вещества электронов описывается двумерной функцией Гаусса. В этом случае часть пучка, рассеянная в единицу телесного угла в направлении θ , задаётся уравнением

$$N(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0 d\Omega} = (2\pi\lambda_B^2)^{-1} \exp\left(-\frac{\theta^2}{2\lambda_B^2}\right), \quad (1.1)$$

где I_0 ток первичного пучка, $I(\theta)$ - ток, собираемый в телесный угол $d\Omega$. Интегрируя уравнение (1.1) по углу отклонения, получаем часть электронов, собранных внутри конуса с раствором θ , центрированного в точке падения пучка

$$\eta_\theta = \int_0^\theta N(\theta) 2\pi\theta d\theta = 1 - \exp\left(-\frac{\theta^2}{2\lambda_B^2}\right),$$

причём $2\lambda_B^2$ является среднеквадратичным углом рассеяния для распределения Гаусса, а λ_B - наиболее вероятный угол отклонения. Существует несколько аппроксимаций для описания зависимости λ_B от толщины слоя, которые более или менее точно соответствуют экспериментально полученным Косслеттом (*Cosslett V.E.*) и Томасом (*Thomas R.N.*) в 1964 данным [25]. В качестве примера можно привести выражение, предложенное Бозе:

$$\lambda_B^2 = \left(\frac{4Z}{E_0}\right)^2 \frac{\rho x}{A} 10^{10},$$

где единицей измерения E_0 является эВ, а λ_B - рад, атомный вес A выражается в а.е.м., плотность ρ в $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, а толщина x - в см.

Доля электронов η_D , прошедших сквозь слой толщины x в условиях многократного рассеяния, подчиняется хорошо известному закону Ламберта:

$$\eta_D = \exp(-\mu_B x), \quad (1.2)$$

где коэффициент поглощения μ_B выражается через наиболее вероятный угол отклонения λ_B как

$$\mu_B = 1.3 \frac{\lambda_B^2}{x} = 2.0 \frac{\rho Z^2}{A E_0^2} 10^{11}.$$

Линейность зависимости $\log \eta_D(x)$ может быть принята в качестве критерия формирования режима многократного рассеяния. На Рис. 1.3 отражено поведение коэффициента пропускания от масс-толщины рассеивающего слоя для золота, полученная экспериментально Косслеттом и Томасом [26]. Начало линейного участка обозначено пунктирной линией MS .

Начиная с некоторой толщины рассеивающего слоя, поведение $\log \eta_D(x)$ перестаёт подчиняться линейному закону. Нелинейный участок кривой, начало которого обозначено пунктирной линией D на Рис. 1.3, соответствует диффузии электронов. Число столкновений, необходимое для её достижения, варьируется от 50 – 60 для тяжёлых элементов (Au, Pt) до 80 – 90 для лёгких (Al, Cu). Толщина слоя, начиная с которой распространение электронного пучка подчиняется законам электронной диффузии, называется глубиной полной диффузии. Пользуясь моделью непрерывного торможения Бете для учёта потерь энергии, в 1961 году Арчард (*Archard G.D.*) [27] предложил теорию, называемую моделью диффузии. Согласно этой модели электроны могут двигаться в любом направлении от точки полной диффузии на глубине X_d таким образом, что общая длина пути каждого из них равна средней длине пробега R (Рис. 1.4). Сектор окружности, пересекающийся с поверхностью образца, соответствует выходу обратнорассеянных электронов.

Ключевой величиной для модели электронной диффузии является глубина полной диффузии. На этой глубине, по теории Бозе, наиболее вероятный угол отклонения электрона достигает своего максимального значения. Предложенное Бозе определение начала диффузии заключается в том, что коэффициент пропускания составляет $1/e$. Более поздние исследования научных групп

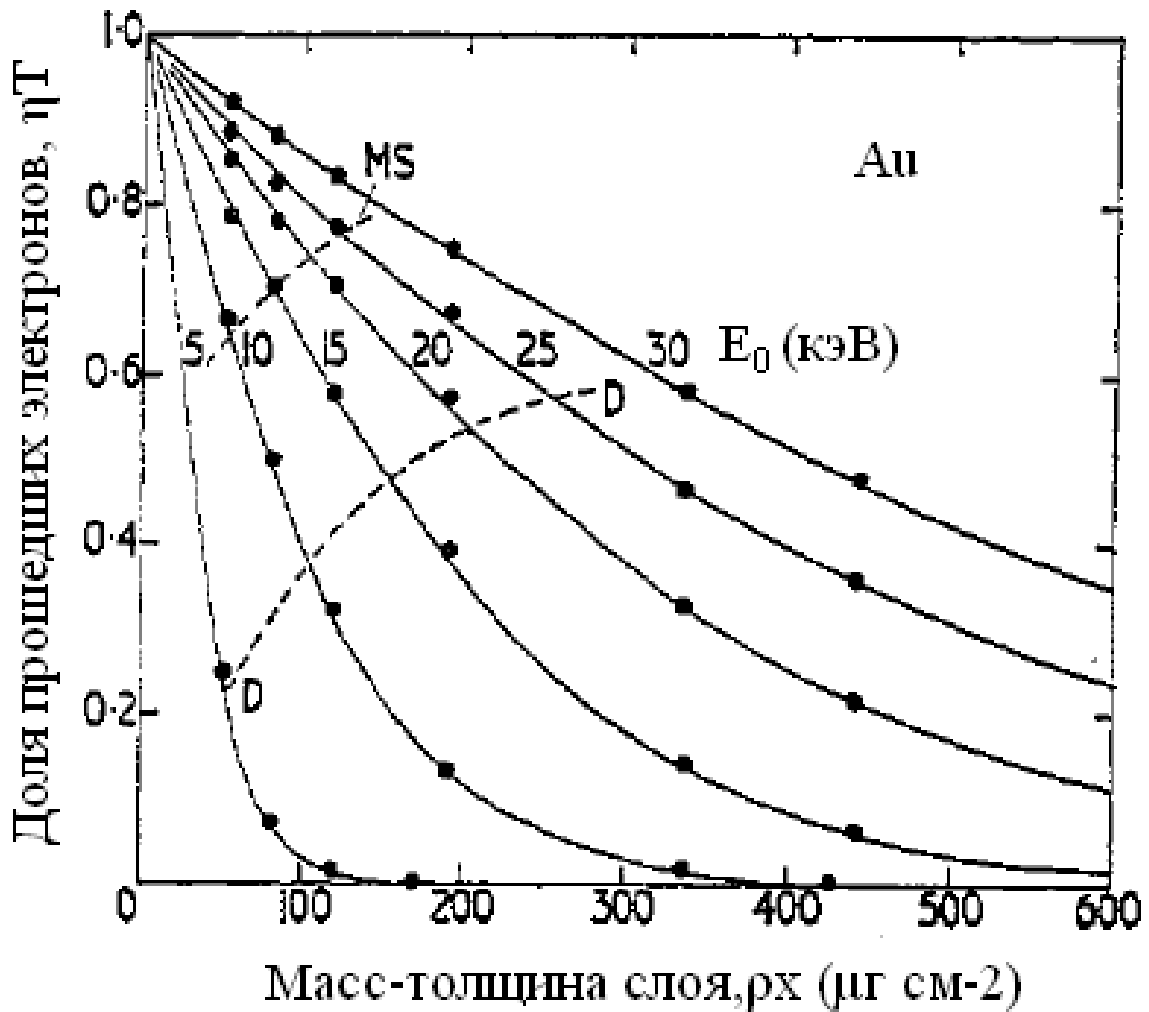


Рисунок 1.3 — Зависимость логарифма коэффициента пропускания от масс-толщины слоя золота. Пунктирная линия MS соответствует установлению режима многократного рассеяния, пунктирная линия D - режима диффузии электронов [26]

под руководством Косслетта (1964)[25] и Канайя (Kanaya K.) (1972) [28] показали, что результаты расчётов, полученные согласно теории Бозе, достаточно сильно расходятся с экспериментальными данными измерения параметров электронного рассеяния. В связи с этим первыми был предложен другой способ для определения глубины полной диффузии. Он основан на наблюдении о независимости направления движения электронов от начального направления их движения. Следующий из этого наблюдения критерий $\eta_T = 0.5$ отражает тот факт, что половина электронов движется вверх, а вторая половина - вниз. Канайя (Kanaya K.), в свою очередь, модифицировал модель диффузии электронов. Применение модифицированной им модели позволило получить результаты, ко-

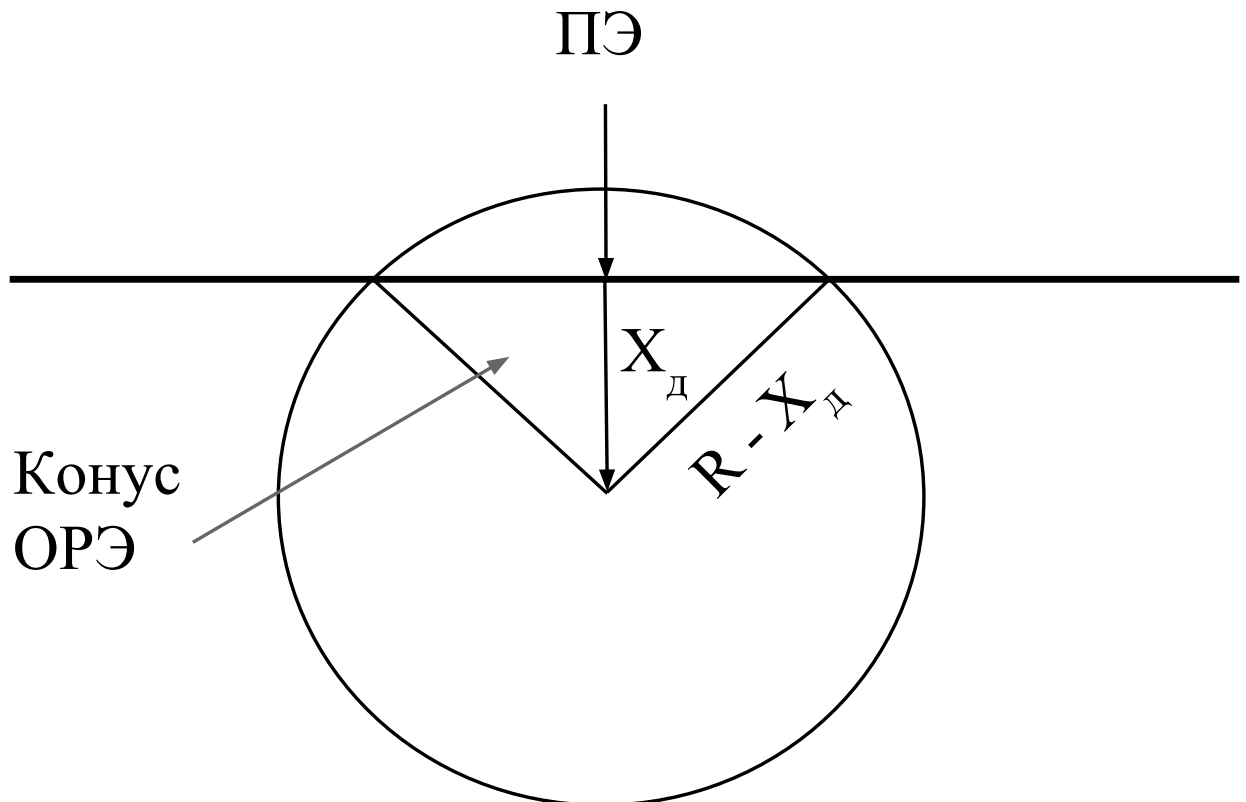


Рисунок 1.4 — Схема распространения пучка ускоренных электронов в веществе (модель Арчарда) [27]

торые лучше соответствовали результатам экспериментальных исследований и расчётам Косслетта. Эта модель схожа с моделью Арчарда, но глубина полной диффузии заменяется глубиной наибольших потерь энергии. Картина распределения электронов в образце, полученная с использованием модели Канайя, также лучше согласуется с экспериментальными снимками электронного облака и электронного резиста после облучения.

Одной из наиболее значимых величин, определяющих электронное рассеяние в веществе, является глубина проникновения электронного пучка. Оценка этой глубины представляет собой важную задачу, в частности, связанную с определением разрешающей способности методик глубинного анализа твёрдых тел.

Подход, использованный в 1972 группой японских учёных под руководством Канайя для вычисления глубины проникновения электронов [28], связан с исследованием поглощения энергии при движении по нормали к поверхности. Он позволяет оценить максимальную глубину проникновения электронов в образец, а также глубину выхода обратнорассеянных электронов, которая представляет интерес для данной работы.

Экспериментальные исследования рассеяния позволяют связать глубину проникновения первичных электронов в образец R_z с их энергией E :

$$\rho R_z = CE^n. \quad (1.3)$$

где ρ - плотность материала, коэффициент C – величина, слабо зависящая от атомного номера Z , а показатель степени n лежит в пределах 1.3...1.7.

Многочисленные приближения, используемые в теории рассеяния, затрудняют количественное сопоставление результатов расчёта и измерения R_z . Канайя и Окаяма (*Okayama S.*) предложили отказаться от попыток строгого расчёта тех или иных параметров и заменить их подбором некоторых усреднённых подгоночных коэффициентов, обеспечивающих оптимальное совпадение экспериментальных и теоретических кривых в широком диапазоне значений E и Z . В интересующей нас области напряжений до 30кэВ приближённая формула, описывающая глубину проникновения электронов, имеет вид:

$$R_z = \frac{27.6A}{\rho Z^{\frac{8}{9}}} E^{\frac{5}{3}}, \quad (1.4)$$

где A - атомный вес материала; R_z измеряется в нм, ρ - в $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$, а E - в кэВ.

Указанный метод расчёта глубины R_z удобен тем, что позволяет свести индивидуальные особенности рассеяния электронов на атомах и соединениях различных элементов к универсальной зависимости, включающей только параметры ρ , Z , A . В связи с этим, формула (1.4) широко используется при моделировании рассеяния электронов в твёрдых образцах.

1.1.3 Обратное рассеяние электронов (ОРЭ) и вторичная электронная эмиссия (ВЭ)

Невозможность непосредственного исследования подповерхностных процессов рассеяния в твёрдых образцах вынуждает экспериментатора прибегать к анализу вторичных продуктов электронного рассеяния. Информацию о внутренних свойствах образца могут нести обратнорассеянные электроны (ОРЭ) и рентгеновские фотоны. Главным преимуществом ОРЭ является меньший по сравне-

нию рентгеновским излучением объём взаимодействия. Это обеспечивает потенциально более высокое латеральное разрешение, а также разрешение по глубине.

Экспериментальное и теоретическое изучение ОРЭ, представляющих интерес для данной работы, производилось множеством авторов [29–33]. Наиболее традиционным экспериментальным методом исследования обратного рассеяния является наблюдение отражения и прохождения сфокусированного электронного пучка через тонкие проводящие плёнки. Этот метод применялся, например, в работах Бишопа (*Bishop H.*) и Хендрича (*Heinrich K.F.J.*) в середине 1960 – х. Различные формы детектирования полученных рассеянного, поглощённого, а также прошедшего токов позволяют говорить о влиянии химического состава исследуемого образца и параметров первичного пучка на результаты рассеяния.

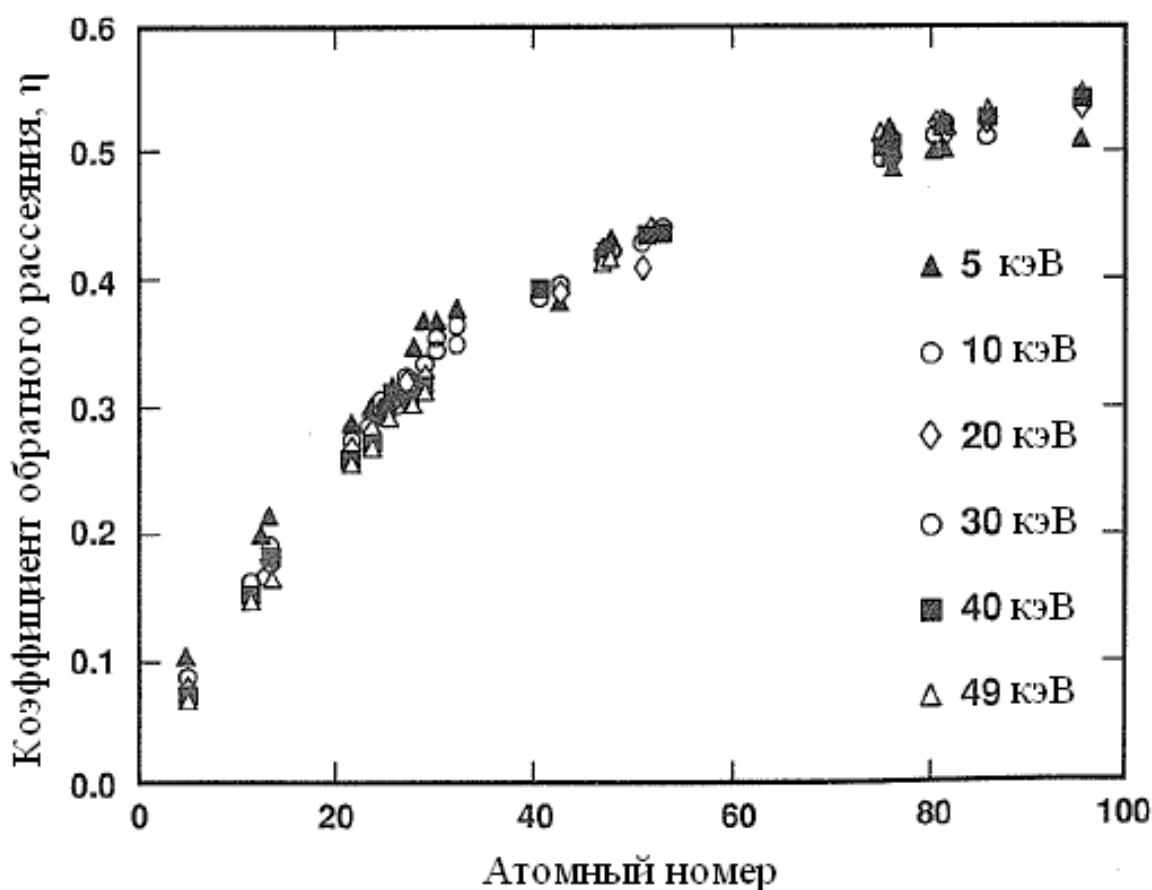


Рисунок 1.5 — Зависимость коэффициента обратного рассеяния электронов от атомного номера мишени Z [34; 35]

Эксперименты упомянутых выше Бишопа и Хендрича, сравнивающие полный ток пучка с током ОРЭ, дают возможность проследить зависимость коэффициента обратного рассеяния от атомного номера. С увеличением последнего значение коэффициента монотонно растёт, как видно из Рис. 1.5. Эта зави-

симось характеризуется сильным начальным ростом, который ослабевает при увеличении заряда ядра, Z . В области $Z > 50$ соответствующая кривая становится пологой. Для объяснения формы этой зависимости можно прибегнуть к классическим представлениям о сечении упругого рассеяния электрона. Рост последнего при увеличении Z обуславливает наблюдаемую зависимость. Кривая, представленная на Рис. 1.5, была аппроксимирована Реутером (*Reuter H.*) следующим выражением:

$$\eta = -0.0254 + 0.016Z - 1.86 \cdot 10^{-4}Z^2 + 8.3 \cdot 10^{-7}Z^3, \quad (1.5)$$

которое успешно используется при моделировании рассеяния в образцах различного элементного состава [36]. Отдельно следует отметить, что поведение коэффициента обратного рассеяния удовлетворяет общей зависимости, представленной уравнением (1.5), в случае, когда образец представляет собой смесь элементов, однородную в атомном масштабе, например, твёрдый раствор. При этом коэффициент ОРЭ можно рассчитать в соответствии с весовыми (массовыми) концентрациями элементов:

$$\eta = \sum_i C_i \eta_i$$

где i соответствует номеру элемента твёрдого раствора, а η_i - коэффициент ОРЭ чистого i -го элемента. Массовая концентрация же рассчитывается по формуле

$$c_i = \frac{a_i A_i}{\sum_i a_i A_i},$$

причём A_i обозначает атомный вес, а a_i - валентность в химическом соединении для i -го элемента смеси [37].

Влияние атомного номера на интенсивность рассеяния лежит в основе формирования контраста материалов при исследовании средствами электронной микроскопии.

Из Рис. 1.5 наглядно видно, что коэффициент ОРЭ в области средних энергий, слабо зависит от энергии пучка, так как разница между значениями коэффициента ОРЭ в диапазоне ускоряющих напряжений электронного пучка 5–50 кэВ, который характерен для РЭМ, составляет менее 10%. На качественном уровне это можно объяснить тем, что средняя глубина проникновения электронов рас-

тёт с увеличением энергии, а среднее значение удельных потерь энергии вдоль пройденного пути падает. На глубине, которая соответствует прекращению движения среднестатистического электрона с начальной энергией 10кэВ, электрон с энергией 20кэВ потеряет лишь половину своей начальной энергии. Поэтому он имеет возможность достаточно сильно изменить направление движения и выйти через поверхность. Таким образом, происходит некоторая компенсация увеличения длины пробега с энергией, и коэффициент ОРЭ практически нечувствителен к энергии падающего пучка.

Отдельной экспериментальной задачей является регистрация энергетического и углового распределения тока ОРЭ. Её решение требует наличия специального экспериментального оборудования и не может осуществляться в серийных РЭМ.

Помимо потока ОРЭ через поверхность образца также выходят электроны, рождённые в результате ионизации атомных оболочек поверхностных слоёв. Эти электроны называются вторичными (ВЭ) и обладают сравнительно малой энергией (порядка нескольких эВ).

Существует доля ОРЭ, потерявшая большую часть своей энергии в результате рассеяния. Отделить такие низкоэнергетичные ОРЭ от ВЭ практически невозможно, поэтому принято называть ВЭ все электроны, обладающие энергией менее 50 эВ, а ОРЭ - от 50 эВ и выше.

По аналогии с коэффициентом ОРЭ, можно ввести коэффициент вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ)

$$\delta = \frac{n_{SE}}{n_B} = \frac{i_{SE}}{i_B}, \quad (1.6)$$

где n_{SE} - число ВЭ, покинувших образец, n_B - число первичных электронов. Аналогично для записи в представлении токов i_{SE} и i_B - ток ВЭ, покинувших образец, и ток первичного пучка, соответственно.

Понимание принципов формирования тока ВЭ и основных зависимостей его поведения является крайне важным для современной электронной микроскопии в целом и для приложений, связанных с литографией, а также интересующим нас индуцированным осаждением.

Значение коэффициента вторичной электронной эмиссии падает с увеличением энергии первичного пучка. Объяснение такому поведению можно дать в терминах глубины проникновения первичных электронов в образец. Глубина

выхода вторичных электронов мала (порядка нескольких нанометров), поэтому ВЭ, возникшие на большей глубине, не покидают образец. Однако уменьшение начальной энергии падающих электронов приводит к тому, что их глубина проникновения становится всё короче. Из-за этого всё большая часть вторичных электронов рождается вблизи поверхности и имеет возможность покинуть образец. Дальнейшее уменьшение энергии ведёт к ещё большему росту коэффициента ВЭЭ до единицы и выше. Авторами [38] было предложено универсальное соотношение, связывающее энергию электрона с его средней длиной неупругого пробега в веществе. Вид этой зависимости представлен на Рис. 1.6.

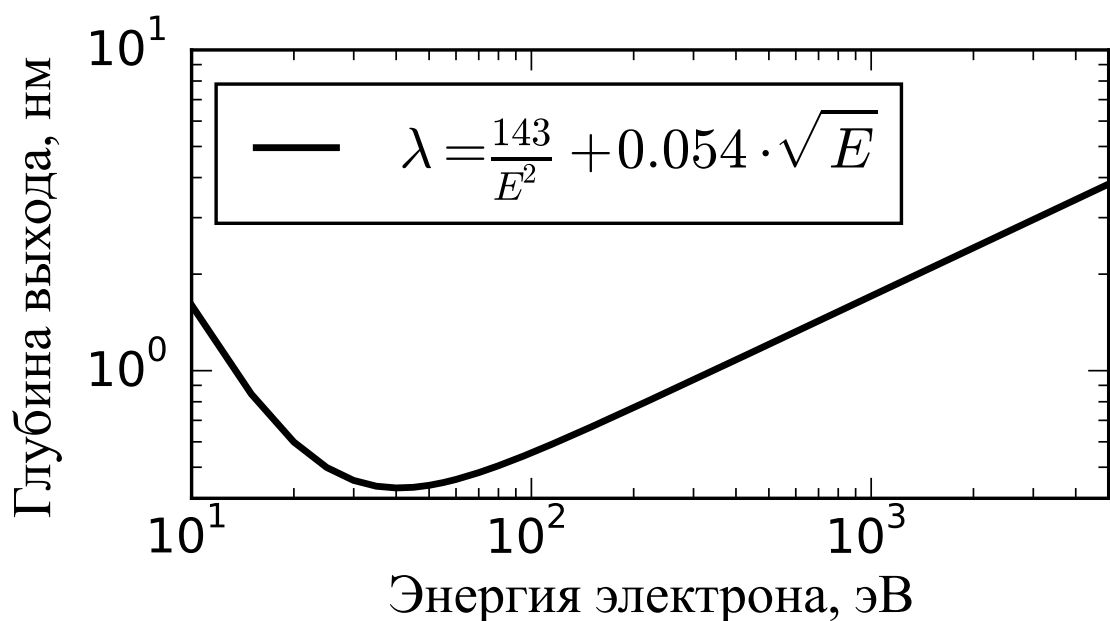


Рисунок 1.6 — Зависимость средней длины неупругого пробега в веществе от энергии электрона [38]

Подавляющая часть ВЭ рождается в результате взаимодействия между высокоэнергетичными первичными электронами и электронами проводимости в металлах или электронами внешних атомных оболочек в полупроводниках и изоляторах. Распределение ВЭ по энергии сосредоточено в узкой области и имеет пик в области 2 – 5эВ. Выбор верхнего предела энергий в 50эВ связан с исторической традицией. В то же время более 90% вторичных электронов обладают энергией менее 10эВ.

Главным следствием низкой энергии ВЭ является сравнительно малая (менее 50 нм) глубина выхода. Генерация ВЭ происходит вдоль всей траектории движения первичного пучка внутри образца. Однако нельзя забывать, что ВЭ

также подвержены неупругому рассеянию и сопутствующим потерям энергии в процессе прохождения через образец. Также стоит отметить, что когда электрон достигает поверхности, он должен преодолеть потенциальный барьер, соответствующий работе выхода электрона. Это требует кинетической энергии в несколько электрон вольт. Так как ток ВЭ сильно ослабляется из-за неупругого рассеяния, вероятность выхода экспоненциально спадает с глубиной:

$$p \approx \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right), \quad (1.7)$$

где p - вероятность выхода, z - глубина появления ВЭ, а λ - средняя длина свободного пробега ВЭ. В 1983 году Сейлер (*Seiler H.*) [39] оценил максимальную глубину выхода ВЭ как 5λ , причём величина λ составляет около 1нм для металлов и выше 10нм для изоляторов. Существенно большая длина свободного пробега в изоляторах объясняется тем, что неупругое рассеяния ВЭ происходит в первую очередь на электронах проводимости, число которых в проводниках велико, а в изоляторах достаточно незначительно.

Среди ВЭ, генерируемых в процессе рассеяния первичного пучка, можно выделить два типа электронов: SE_1 и SE_2 . Первичный пучок генерирует видимые (вышедшие через поверхность) ВЭ в процессе движения вглубь образца вплоть до 5λ глубины выхода от поверхности. Такие электроны называют SE_1 , подчёркивая их связь с первичными электронами. Ток SE_1 электронов обычно сильно локализован вблизи области падения пучка. В то же время, многократно рассеянный внутри образца первичный электрон, вышедший через поверхность в качестве обратнорассеянного электрона, также производит генерацию вторичных электронов. ВЭ, появившиеся на глубине менее 5λ от поверхности, имеют возможность выйти через поверхность. Эти электроны получили обозначение SE_2 . Так как SE_2 фактически являются следствием обратного рассеяния, их характеристика, как полезного сигнала, определяется изменениями в распределении ОРЭ.

Для низких энергий первичного пучка $E_0 < 5\text{кэВ}$, глубина проникновения первичных электронов и глубина выхода ОРЭ уменьшается настолько, что глубина выхода SE перестаёт зависеть от энергии первичного пучка.

Полный коэффициент ВЭЭ δ_T состоит из двух компонент δ_1 и δ_2 , соответствующих SE_1 и SE_2 :

$$\delta_T = \delta_1 + \eta\delta_2, \quad (1.8)$$

где коэффициенты $\delta_{1,2}$ представляют вклад на каждый электрон первичного пучка. Значения δ_1 и δ_2 не равны между собой. Это говорит о различной эффективности генерации ВЭ электроном первичного пучка и средним ОРЭ. Обычно отношение $\frac{\delta_1}{\delta_2}$ составляет порядка 3 – 4. Соответственно, ОРЭ существенно более эффективно генерируют ВЭ, чем те же самые электроны, когда они только попадают на образец в качестве первичных. Такое поведение объясняется существованием двух основных факторов. Во-первых, эффект от множественных упругих столкновений приводит к тому, что значительная часть ОРЭ движется к поверхности под углом, меньшим нормального. Таким образом длина пути в слое толщиной 5λ будет больше. Дополнительная длина пути в сравнении с нормально падающим первичным электроном приводит к генерации большего числа ВЭ, покинувших образец. Во-вторых, неупругое рассеяние электрона в процессе движения через образец обуславливает потери энергии. В результате ОРЭ имеет меньшую энергию, чем первичный электрон. В связи с этим сечение столкновения ОРЭ больше и, соответственно, эффективность передачи энергии слабо связанным электронам вещества выше.

В отличие от коэффициента ОРЭ, который монотонно меняется с изменением атомного номера, коэффициент ВЭЭ почти нечувствителен к составу образца. Для подавляющего большинства элементов значение коэффициента ВЭЭ при фиксированном значении энергии первичного пучка не меняется, например, для 20кэВ коэффициент ВЭЭ составляет 0.1. Исключением являются углерод и золото, для которых это значение равняется 0.05 и 0.2, соответственно. Однако следует отметить, что процесс вторичной электронной эмиссии крайне чувствителен к состоянию исследуемой поверхности. Например, в серийных РЭМ, камера которых не очищается при помощи специальных методик, в процессе исследования образца на его поверхности формируется слой углеродного загрязнения, влияющий на ВЭЭ.

При изучении потока электронов через поверхность без дополнительной энергетической фильтрации происходит регистрация как ОРЭ, так и ВЭ. Для того, чтобы связать информацию о внутренних свойствах образца и свойства потока электронов, рассмотрим процессы, сопутствующие проникновению электронного пучка в твёрдое тело.

1.2 Методики послойного анализа образцов

В современной наукоемкой промышленности, направленной на производство и использование микроэлектроники, особое место занимают многослойные структуры. В связи с этим, разработка методик анализа состава многослойных образцов является важной и актуальной задачей. Наиболее распространённым инструментом для контроля морфологии и состава проводящих образцов является РЭМ.

Самым простым и наглядным способом для контроля состава многослойного образца служат методики, связанные с его распылением или созданием поперечного среза при помощи остро сфокусированного ионного пучка. Для методик распыления материала характерно совместное использование инструментов непосредственного травления образца и методов анализа химического состава поверхности или потока вторичных ионов, формируемых в процессе распыления.

Одним из наиболее простых и точных методов исследования состава слоистого образца является наблюдение его скола [40]. Скалывание, как правило, осуществляется вдоль кристаллографической плоскости, что приводит к появлению гладкой боковой поверхности. Исследование полученной поверхности позволяет получить информацию о глубине залегания слоёв, а также их неоднородности по толщине вдоль скола для разных пространственных участков образца. Данная методика исследования отлично подходит для монокристаллов, однако для материалов, обладающих ковкостью, в первую очередь, металлов, получить скол достаточно сложно. Это обстоятельство существенно ограничивает применимость данного метода.

Намного более универсальными, по сравнению с методикой формирования скола, являются методы, основанные на распылении образца. Одним из распространённых методик может служить описанное в работе [41], совместное использование распыления образца ускоренным потоком ионов аргона и регистрации Оже-электронных спектров. Медленное (менее 1 нм/мин) распыление аргоном после калибровки позволяет очень точно проследить послойную структуру образца, а Оже-электронный спектр поверхности даёт возможность контролировать химический состав в процессе распыления. Латеральное разрешение дан-

ного метода ограничено размером пятна сфокусированного электронного пучка при ОЭС, который достигает величины 1 мкм. Дополнительной сложностью для широкого распространения данной методики контроля состава образца является условие сверхвысокого вакуума, необходимого для регистрации Оже-электронного спектра.

Намного более высоким латеральным разрешением (десятки нанометров) обладает метод формирования поперечного среза при помощи сфокусированного ионного пучка. Использование приборов, оборудованных скрещенными пучками, позволяет осуществлять контроль среза посредством электронной микроскопии без изменения положения образца. Это даёт возможность сократить время исследования и избежать накопления ошибок, связанных с позиционированием. Несомненным преимуществом по сравнению с методикой послойной регистрации ОЭС является возможность выбора небольших участков для формирования поперечного среза и последующего анализа внутренней структуры образца в данной области. Требования к вакуумной части также существенно ниже и соответствуют условиям работы серийных РЭМ. Главным недостатком метода является большая сложность формирования отвесной плоскости среза. Сопутствующее латеральное травления образца наряду с травлением вглубь искажает результат измерения толщин элементов исследуемой структуры на срезе. Искажение усиливается с увеличением глубины травления. Кроме того, электронная микроскопия позволяет лишь определить границы слоёв, но для определения их химического состава требуется дополнительное оборудование.

Альтернативной методикой, также широко распространённой в области контроля состава сложных образцов, служит метод масс-спектрометрии вторичных ионов. Анализ структуры посредством этого метода основан на регистрации изменения масс-спектра в процессе распыления образца. Ключевой сложностью для прецизионных измерений является необходимость калибровки на эталонных образцах, связанная с различной скоростью травления для разных материалов. Также требуется учитывать влияние ионной имплантации и перемешивания слоёв в процессе травления.

Все перечисленные методики дают потенциальную возможность определения структуры образца любой сложности и толщины. Однако каждая из них приводит к разрушению исследуемого образца. В связи с этим актуальным ста-

новится вопрос о неразрушающих методиках анализа, о которых мы поговорим далее.

1.2.1 Анализ структуры образца при помощи рентгеновского излучения

Неупругое взаимодействие электронов пучка с исследуемым образцом приводит к возникновению, в числе прочего, характеристического рентгеновского излучения. Анализ этого излучения позволяет получить не только качественную информацию о наличии тех или иных химических элементов в составе образца, но также определить их количественное соотношение в исследуемой области. Энерго-дисперсионный анализ рентгеновского излучения является наиболее широко распространённой методикой, применяемой для исследования химического состава образцов в электронных микроскопах. Суть методики заключается в следующем. При поглощении характеристического фотона рентгеновского излучения полупроводниковым диодом (например, на основе кремния, допированного литием) выбивается фотоэлектрон. Энергия этого фотоэлектрона расходуется на генерацию электрон-дырочных пар, которые растягиваются внешним электрическим полем и формируют импульсный разряд. Величина этого разряда пропорциональна энергии выбитого фотоэлектрона и, соответственно, частоте поглощённого первичного фотона.

Важной частью методики является возможность количественно оценить содержание различных химических элементов. Существует общепринятая система поправок (*ZAF – correction*), позволяющая вычислить действительные величины концентраций по экспериментальным данным о соотношениях сигналов разных элементов. Упомянутый перерасчёт числа характеристических фотонов для определения содержания элемента определяется произведением трёх поправочных коэффициентов. Поправочный коэффициент атомного номера Z учитывает изменение интенсивности характеристического рентгеновского излучения в зависимости от атомного номера. Это изменение связано, с одной стороны, с влиянием Z на рассеивающие свойства вещества, определяющие коэффициент ОРЭ; с другой стороны, на плотность электронных состояний в материале. Использование поправочного коэффициента поглощения A связано с тем, что

характеристический фотон может быть поглощён атомами вещества, в первую очередь, за счёт фотоэффекта. Вероятность поглощения фотона зависит от химического состава образца, а также глубины его возникновения. Компенсация вторичной флуоресценции, вызванной поглощением первичного характеристического фотона атомом другого элемента с последующим испусканием рентгеновского излучения меньшей энергии, осуществляется при помощи поправочного коэффициента флуоресценции F . Таким образом, применение системы поправок ZAF позволяет пересчитать долевое содержание химических элементов в многокомпонентном материале. Одним из наиболее интересных примеров такого многокомпонентного материала являются многослойные структуры.

Существует несколько работ, посвящённых изучению подповерхностной структуры многослойных образцов при помощи дисперсионного анализа рентгеновского излучения [42–46]. Не смотря на существенные различия в деталях, касающихся вычислительной части решения задачи о толщине слоёв в образце, можно выделить общую для большинства авторов последовательность действий.

1. Наблюдение спектра характеристического рентгеновского излучения исследуемых многослойных образцов и соответствующих эталонов с сопутствующей коррекцией по системе ZAF или средствами коммерческого программного обеспечения, например *OxfordINCA*.
2. Построение кривых зависимости долевого содержания интересующего элемента в исследуемой структуре от энергии первичного электронного пучка.
3. Построение модели взаимодействия образца с первичным электронным пучком для расчёта глубины выхода характеристического излучения с последующим вычислением толщины слоя в образце. Для теоретического описания особенностей генерации рентгеновского излучения в многослойных образцах используются различные методы: моделирование методом Монте-Карло [46; 47], использование процедуры Поучоу и Пичуа (*Pouchou J. – L., Pichoir F. (PAP)*) [43], построение кривой эффективной плотности образца [44].

На Рис. 1.7 иллюстрируется принцип расчёта неизвестной толщины слоя золота на кремнии [47].

Высокая точность (от 2% до 10%, указанная разными авторами для различных исследуемых систем) и широкая доступность соответствующих детекторов

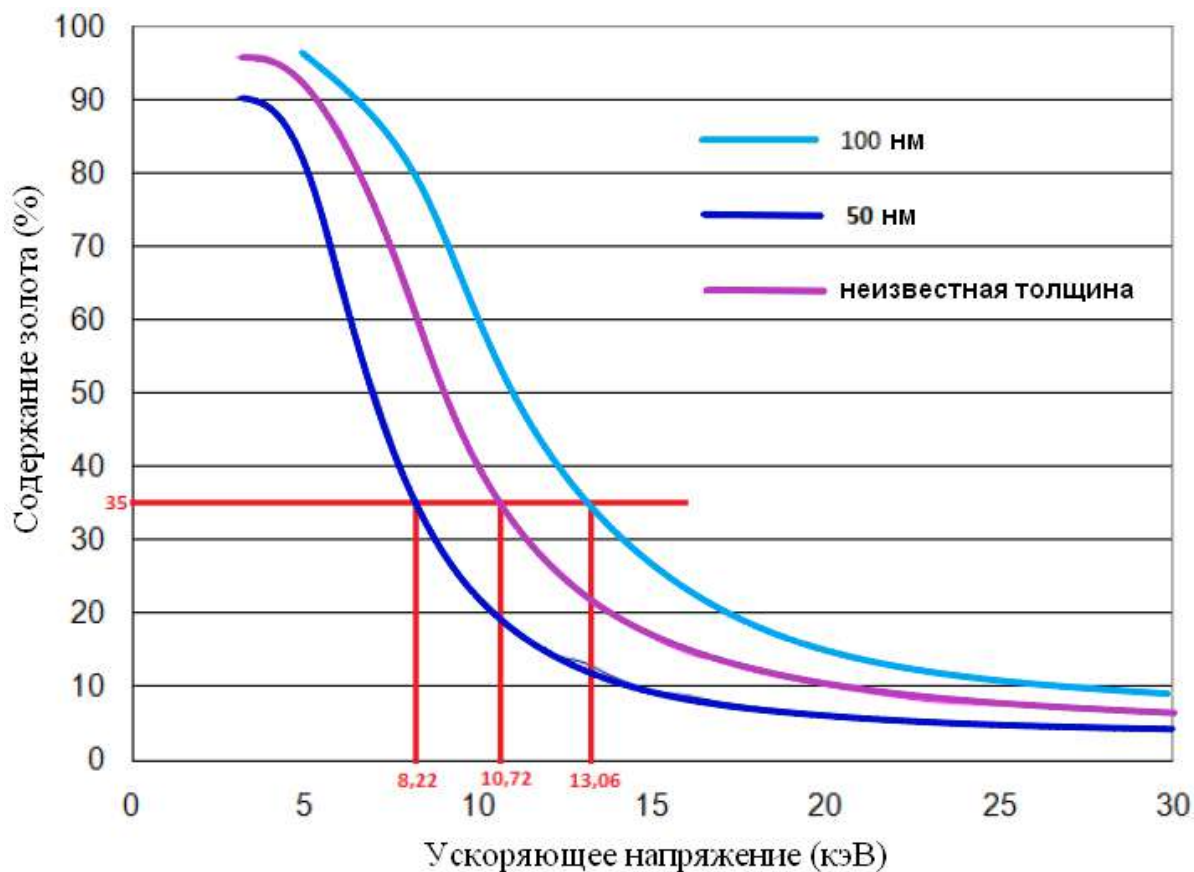


Рисунок 1.7 — Зависимость интенсивности регистрируемого рентгеновского излучения от энергии первичного электронного пучка [47]

в современных РЭМ делает методику определения толщин слоёв в многослойных образцах при помощи дисперсионного анализа рентгеновского излучения весьма перспективной. Тем не менее, она обладает рядом недостатков, в числе которых трудности при исследовании лёгких ($Z < 11$) элементов, связанные со сложностью или принципиальной невозможностью детектирования характеристического излучения соответствующих элементов. В первую очередь при наблюдении рентгеновских фотонов для лёгких элементов проявляется их сильное поглощение в самом образце. Химическое окружение атомов исследуемого вещества оказывает влияние на положение регистрируемых спектральных линий, что также негативно сказывается на детектируемом сигнале. Другой сложностью является необходимость наличия эталонных образцов с известным составом и морфологией. Такие стандартные образцы дороги и не всегда находятся в распоряжении экспериментатора, что может существенным образом ограничить круг материалов, доступных для исследования.

1.2.2 Методы анализа многослойных образцов при помощи рассеянных электронов

Детектирование рентгеновских фотонов само по себе является достаточно нетривиальной задачей. В отличие от фотонов, электроны являются заряженными частицами, что существенно облегчает процесс сбора и обработки соответствующего сигнала. В связи с этим существует масса методик анализа, основанных на детектировании электронов, как вторичных, так и обратнорассеянных.

Энергетическая селекция вторичных электронов

Процессы, связанные с возбуждением и ионизацией атомов вещества, формируют поток вторичных электронов. Распределение этих электронов по энергии несёт в себе информацию о структуре энергетических уровней исследуемого вещества. Такие методики анализа, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и Оже-электронная спектроскопия, включают в себя регистрацию распределения электронов по энергии и успешно применяются для определения толщины поверхностных слоёв.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), в основе которой лежит использование явления фотоэффекта, связана с воздействием на образец пучка рентгеновских фотонов. Фотоэлектроны, появляющиеся в результате этого воздействия, отражают особенности энергетической структуры исследуемого вещества, связанные как с химическим составом, так и с химическим окружением. Метод РФЭС зачастую применяется для определения толщины тонких поверхностных плёнок [48]. Для этого используется информация о соотношении интенсивностей пиков материала слоя и подложки, выраженная уравнением:

$$d_{\text{сл}} = \lambda \sin \theta \ln \left(\frac{I_{\text{сл}}}{\beta I_{\text{п}}} + 1 \right), \quad (1.9)$$

где $d_{\text{сл}}$ - толщина плёнки, $I_{\text{сл}}$ и $I_{\text{п}}$ - интенсивность фотоэлектронного пика для слоя и подложки соответственно, λ - средняя длина свободного пробега фотоэлектрона в материале слоя, θ - угол между поверхностью образца и направлением падения зондирующего пучка, а $\beta = (I_{\text{п}}^{\infty}/I_{\text{сл}}^{\infty})$ - соотношение высот пиков подложки и материала, соответствующих массивным образцам. Точность измерения толщины поверхностного слоя, достигнутая современными исследовательскими группами в диапазоне измеряемых толщин до 2нм, составляет 0.1нм [49; 50]. Теми же исследовательскими группами отмечается, что определение толщины поверхностного слоя в диапазоне свыше 10нм, представляет большие проблемы. Верхняя граница толщины слоя, которая поддаётся анализу методом РФЭС составляет 30нм, что соответствует максимальной глубине выхода фотоэлектронов.

Оже-электронная спектроскопия Упомянутая ранее ОЭС, также может служить для анализа многослойных образцов [51]. В отличие от РФЭС, при регистрации Оже-электронного спектра производится облучение пучком ускоренных электронов. Неразрушающий анализ структуры образца осуществляется при помощи сравнения интенсивности пиков Оже-электронов. Ключевым наблюдением при этом является экспоненциальный спад сигнала подложки с ростом толщины поверхностного слоя. Уравнение, связывающее интенсивность Оже-электронного пика для подложки I , покрытой слоем материала толщиной x , с соответствующей интенсивностью для чистой подложки I_0 , имеет вид:

$$I = I_0 \exp(-x/\lambda), \quad (1.10)$$

где λ - средняя длина пробега Оже-электрона в материале подложки. Аналогичное уравнение для интенсивности Оже-электронного пика для материала слоя имеет вид:

$$I_{\text{сл}} = I_{\text{сл},0} \exp(-x/\lambda_{\text{сл}}), \quad (1.11)$$

где индекс "сл" указывает на соответствующие параметры для материала слоя. Расчёт толщины слоя, в таком случае, базируется на соотношении высот пиков слоя и подложки. В настоящее время применение ОЭС позволяет измерять толщины слоёв в субнанометровом диапазоне [52; 53]. Однако применимость метода ограничивается лишь сверхтонкими плёнками (0.1 – 10нм). Это связано с

малой величиной средней длины пробега Оже-электрона, входящей в уравнения для интенсивности пиков (1.10, 1.11).

Таким образом, можно заключить, что методы анализа многослойных образцов, основанные на энергетической фильтрации вторичных электронов (фотоэлектронов и Оже-электронов), представляют исключительный интерес для исследования ультратонких плёнок. В то же время, верхний предел толщины плёнки, ограничивающий возможности применения этих методик, не позволяет исследовать глубинную структуру образцов, анализ которой является целью данной работы.

Основой для целой серии различных методик неразрушающего анализа многослойных структур в РЭМ служит применение обратнорассеянных электронов. Информационная глубина ОРЭ может достигать нескольких микрон, что существенно больше глубины выхода вторичных электронов, о чём было сказано выше. В то же время, объём взаимодействия, соответствующий регистрируемому сигналу ОРЭ ощутимо меньше, чем для характеристического рентгеновского излучения, производимому тем же пучком ПЭ. Это позволяет рассчитывать на лучшее пространственное разрешение при анализе многослойных образцов с использованием методик, основанных на исследовании ОРЭ.

Исследование изменения тока ОРЭ

Наиболее простым и очевидным подходом к исследованию подповерхностной структуры образца при помощи ОРЭ служит измерение величины тока ОРЭ. Рассмотрим данный подход подробнее на примере методики, предложенной научной группой под руководством Хаймовича (*Haimovich J.*) [54; 55].

В основе метода лежит использование понятия информационной глубины. Электрон первичного пучка проходит некоторое расстояние внутри образца прежде, чем вернуться к поверхности в качестве ОРЭ. Он несёт информацию об образце в определённых пределах по глубине. Этот предел и называется информационной глубиной. В случае, если информационная глубина меньше толщины нанесённого слоя, обратное рассеяние будет происходить только в этом слое. Коэффициент ОРЭ при этом будет соответствовать кОРЭ материала слоя $\eta_{\text{сл}}$.

В противоположной ситуации, когда толщина нанесённого слоя много меньше информационной глубины, рассеяние первичного пучка будет осуществляться только в подложке. В этом случае кОРЭ структуры определяется кОРЭ материала подложки $\eta_{\text{п}}$. При сравнимых величинах информационной глубины и толщины слоя кОРЭ образца принимает промежуточное значение $\eta_{\text{т}}$, лежащее между $\eta_{\text{сл}}$ и $\eta_{\text{п}}$.

Для определения толщины тонкого слоя необходимо знать, как кОРЭ $\eta_{\text{т}}$ меняется при изменении толщины слоя t для данной пары материалов слой-подложка. Эта зависимость может определяться экспериментально посредством создания серии модельных образцов с известной структурой и последующим измерением кОРЭ для каждого из них. Для предсказания результатов экспериментального исследования применялось моделирование электронного рассеяния методом Монте-Карло. Выбранная модель включает использование традиционного подхода, описанного Дэвидом Джоём (*Joy D.C.*) [56]. Сечение упругого рассеяния электронов в рамках этой модели рассчитывается при помощи формулы Резерфорда для случая экранированного ядра (3.3). Для учёта потерь энергии при прохождении электрона через вещество применена формула Бете (3.1.2).

По результатам моделирования для различных начальных условий производилось построение искомой кривой зависимости кОРЭ от толщины слоя. Рисунок 1.8 иллюстрирует кривые при различных начальных энергиях электрона.

Решение обратной задачи нахождения толщины слоя по известной величине тока ОРЭ производилось аналитически, исходя из аппроксимации полученной зависимости.

Экспериментальное исследование энергетических спектров ОРЭ

Одним из подходов к томографии многослойных структур при помощи ОРЭ является анализ их энергетических спектров. Для того, чтобы использовать энергетические характеристики ОРЭ для предсказания структуры многослойных образцов группой учёных под руководством Рау Э.И. было предложено создать электростатический тороидальный спектрометр (ЭТС) [29; 57–59]. В основе соответствующей методики послойного анализа лежит зависимость мак-

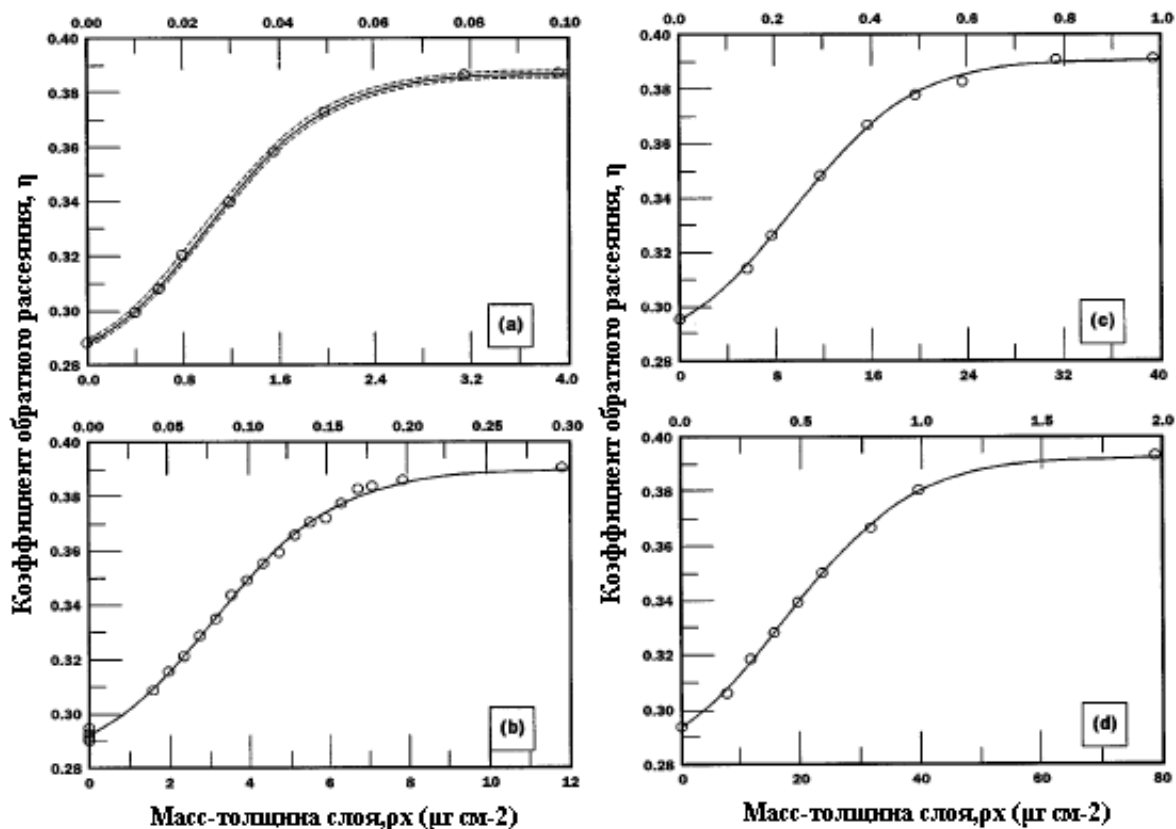


Рисунок 1.8 — Кривые зависимости коэффициента обратного рассеяния электронов от толщины поверхностного слоя для структуры слой-подложка для пары никель-золото при различных начальных энергиях электрона (a) - 5 кэВ, (b) - 10 кэВ, (c) - 15 кэВ, (d) - 20 кэВ [54]

симального пробега электрона в веществе R_0 от начальной энергии. Для расчёта R_0 авторы [60] использовали закон Томсона-Виддингтона и полуэмпирическую формулу, полученную Канайя (Kanaya K.) и Окаяма (Okaya S.), в виде:

$$E_0^n - E_1^n = CY, \quad (1.12)$$

где E_0 - начальная энергия электрона, E_1 - энергия электрона после прохождения пути Y , C - константа, зависящая от атомного номера Z , атомной массы A и плотности материала образца ρ . Показатель степени n принимает значение 2 для закона Томсона-Виддингтона (Thomson – Widdington) или 1.67 для формулы Канайя-Окаяма (Kanaya – Okaya).

Чтобы соотнести длину пробега с глубиной залегания слоя осуществляется поиск пика в энергетическом спектре ОРЭ. Предполагается, что обратное рассеяние электрона осуществляется на большой угол θ относительно нормали

к поверхности посредством единичного рассеяния на глубине X . В этом случае полная длина пути Y может быть записана как $Y = X + \frac{X}{\cos \theta}$. Соответственно, энергия рассеянных на угол θ ОРЭ соотносится с искомой глубиной X выражением:

$$\frac{X}{R_0} = \frac{\left[1 - \left(\frac{E}{E_0}\right)^n\right] \cos \theta}{1 + \cos \theta}. \quad (1.13)$$

На Рис. 1.9 представлены спектры, экспериментально полученные при помощи ЭТС [60]. Изображённые кривые отражают распределение ОРЭ для массивных подложек алюминия (Al) и меди (Cu), а также для двухслойных структур типа слой-подложка на основе алюминия и меди. Помимо экспериментальных кривых, на рисунке также отражены результаты моделирования отклика слоистых образцов, полученные методом Монте-Карло. В основе использованной модели лежит представление упругого сечения рассеяния в форме, предложенной Моттом (*Mott N.F.*) (3.4), и потери энергии рассчитывались по формуле Бете (*Bethe H.A.*).

Существует иной метод определения толщины тонких плёнок на массивных подложках при помощи энергетических спектров ОРЭ, предложенный группой учёных под руководством Женью (*Zhenyu T.*) [61]. Применяемый алгоритм базируется на анализе общей структуры энергетического спектра ОРЭ и предполагает совместное использование экспериментальных данных и результатов моделирования методом Монте-Карло.

Рассмотренные выше неразрушающие методики анализа базируются на регистрации суммарной интенсивности детектируемого сигнала. Как отмечалось выше, существует распределение электронной плотности по объёму области взаимодействия. Изменение тока ПЭ очевидным образом приводит к изменению относительного вклада от разных частей объёма взаимодействия в результирующий сигнал. Упомянутые методики исследования никак не отражают это обстоятельство. В данной работе рассматривается существенно иной подход к исследованию результатов рассеяния пучка первичных электронов, основанный на пространственном распределении потока ОРЭ. Изучение распределения поверхностной плотности тока ОРЭ естественным образом связано с распределением электронов в объёме взаимодействия, поэтому предлагаемый подход открывает новые возможности для изучения внутренней структуры образцов, облучаемых сфокусированным пучком электронов.

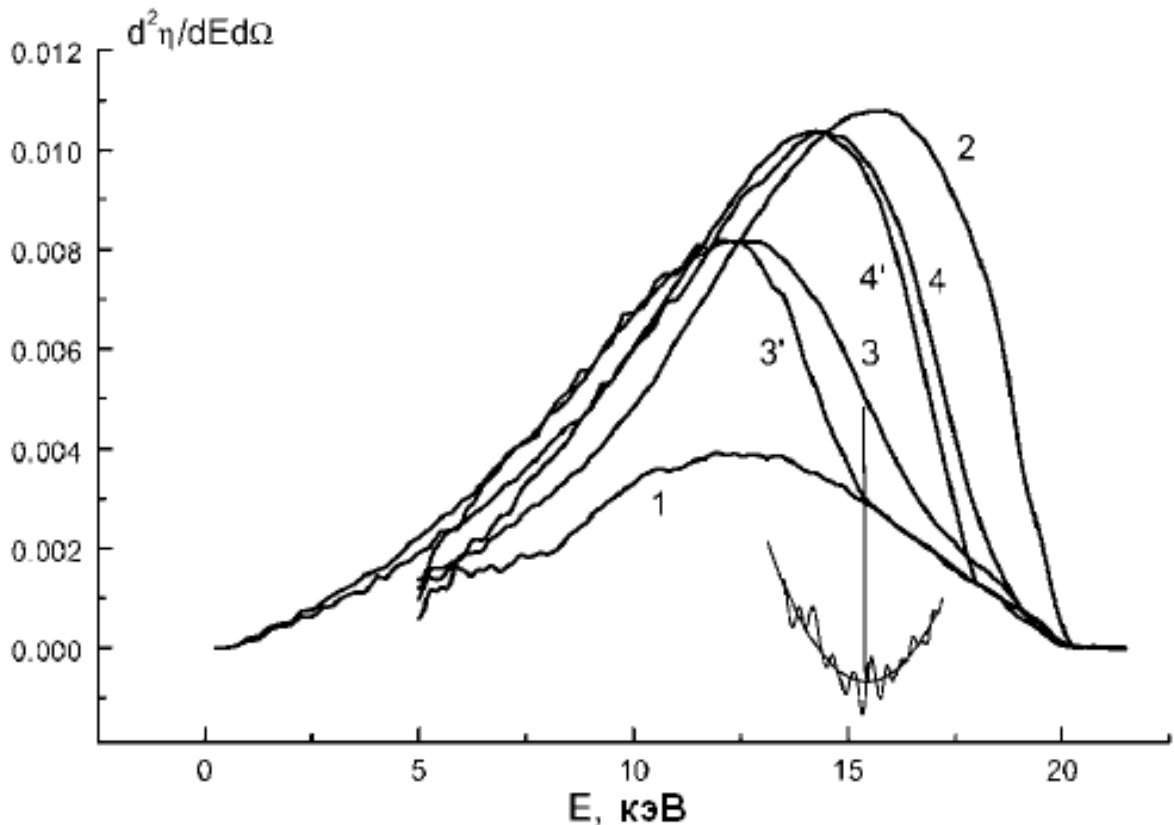


Рисунок 1.9 — Энергетические спектры ОРЭ от массивных и многослойных образцов: 1 - массивный алюминий (Al), 2- массивная медь (Cu), 3 - 800нм Al на подложке Cu, 4 - 400нм Al на подложке Cu, 3' — 4' - соответствующие спектры, полученные моделированием методом Монте-Карло [60]

В последующих главах будет дан обзор использованных методик пробоподготовки и экспериментального анализа (Глава 2), а также теоретическое описание процессов, лежащих в основе методики регистрации поверхностной плотности тока, а также рассмотрены возможности моделирования этих процессов (Глава 3). В заключительной главе (Главе 4) будут приведены результаты моделирования рассеяния электронов методом Монте-Карло для реальных систем в сравнении с данными соответствующих экспериментальных исследований.

Глава 2. Экспериментальные методы

В предыдущей главе мы кратко обсудили теоретические основы и принципиальные возможности исследования внутренней структуры твёрдых тел в электронном микроскопе. Также рассмотрены несколько методик анализа подповерхностного состава образцов. Реализация предложенного в данной работе метода послойного исследования невозможна без проведения практических экспериментальных исследований при тщательном контроле условий воздействия и возможности верификации полученных результатов независимыми способами. В данной главе приведены описания экспериментальных установок и методов, непосредственно использованных при проведении экспериментов и проверки достоверности их результатов, а также при подготовке модельных образцов.

2.1 Описание экспериментальной установки

Основным инструментом, который использовался для проведения экспериментальных исследований, является двухлучевая система со скрещенными пучками *ZeissCrossBeam1540XB*. Данный прибор оснащён электронной колонной *Gemini*, рассчитанной на использование ускоряющего напряжения в диапазоне от 0.1кВ до 30кВ. Возможности регулирования тока электронного пучка ограничены применением режима *highcurrent*, увеличивающим ток примерно на 50%, а также использованием апертур различного диаметра от 7,5мкм до 120мкм. В результате доступный диапазон значений тока пучка составляет от единиц пикоампер до нескольких наноампер. Контроль величины тока осуществляется посредством чашки Фарадея, размещённой на столике образцов. Приблизительно оценить значение тока, проходящего через образец в процессе исследования, позволяет *Specimen current monitor (SCM)*, который показывает величину тока, стекающего через столик образцов. Точность показаний *SCM* зависит от проводящих свойств образца, а также контакта со столиком образцов. Минимальное измеряемое значение тока составляет единицы пикоампер.

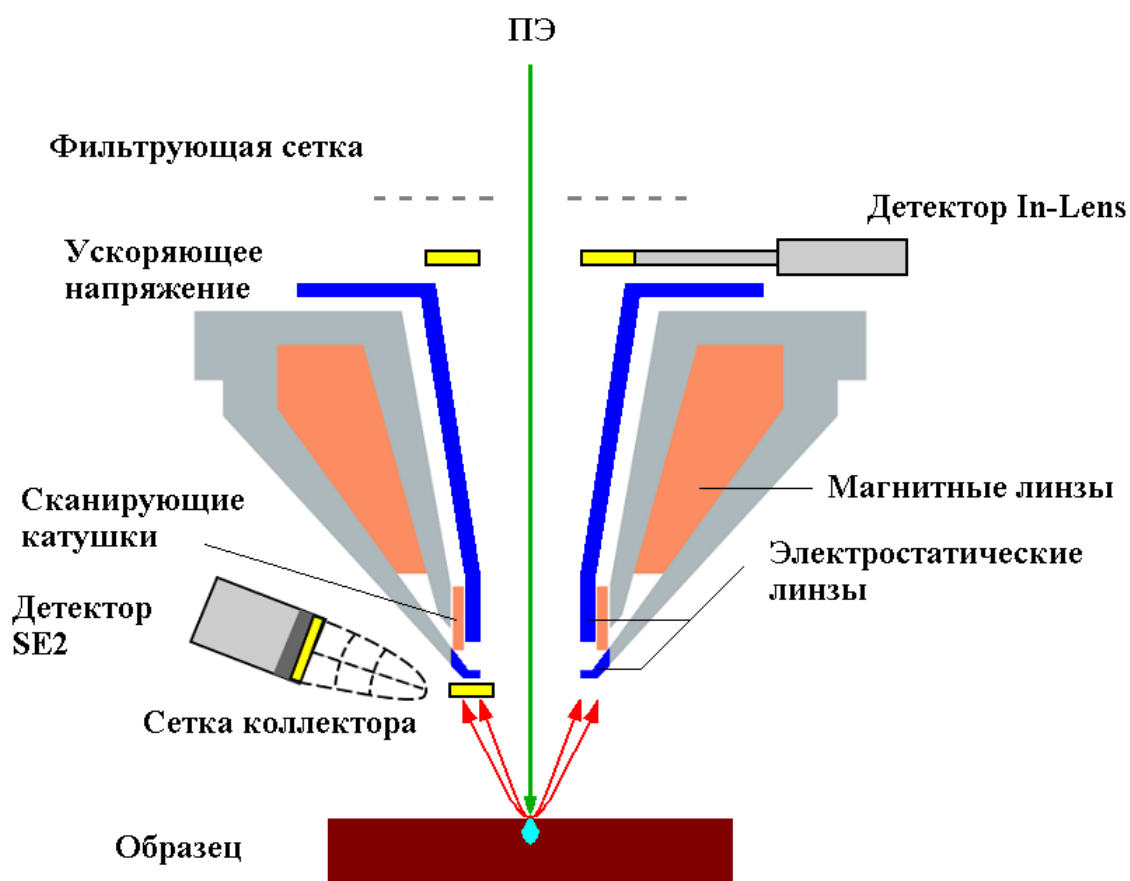


Рисунок 2.1 – Электронный нанолитограф *Zeiss Crossbeam 1540XB*

Для исследования микрорельефа поверхности образца методами электронной микроскопии электронная колонна оснащена двумя детекторами *In – lens* и *SE2* (Рис.2.1). Первый расположен непосредственно над выходным отверстием электронной пушки. Он функционирует только в при ускоряющих напряжениях до 20кВ включительно и применяет затягивающее напряжение 8кВ для сбора вторичных и рассеянных электронов. Второй находится сбоку от электронной колонны и собирает вторичные электроны, генерируемые преимущественно вне оси прохождения электронного пучка. Детектор оснащён сеткой, на которую может подаваться напряжение от -200В до 400В . Это позволяет осуществлять некоторую селекцию собираемого сигнала. Сканирование образца может осуществляться в линейном и растровом режиме. В рамках данной работы использовался только растровый режим работы электронной колонны.

Важной частью установки нанолитографии является галлиевая ионная пушка. С её помощью можно осуществлять ионное травление без использования маски, позволяющее формировать поперечный срез образца. Анализ поперечного среза даёт возможность контролировать структуру, толщины и взаимное

расположение слоёв в многослойных образцах. Доступные режимы травления ограничиваются диапазоном токов ионного пучка 1 пА – 50 нА и набором ускоряющих напряжений 5 – 30 кВ.

Также установка оснащена квадрупольным масс-спектрометром *Hiden Analytical HAL 7 RC*, позволяющим производить измерение спектра остаточных газов в камере образцов. Совместное использование масс-спектрометра и травления при помощи ионной пушки даёт возможность также осуществлять анализ состава образцов методом вторичной ионной масс-спектрометрии.

Для подтверждения присутствия углеводов в камере образцов РЭМ был получен масс-спектр остаточных газов. Присутствие углеводов в камере образцов проявляется на масс-спектре наличием своего рода «гребёнки», соответствующей диссоциации длинной углеводородной молекулы на более мелкие фрагменты [62; 63]. Значение вакуума в камере при измерении спектра составляло $4 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-6}$ мбар, что позволяет оценить парциальное давление углеводов с молекулярными массами в диапазоне от 30 до 150 а.е.м. как $10^{-8} - 10^{-9}$ мбар.

2.2 Выращивание углеродных нано- и микроструктур при облучении неподвижным электронным пучком

Описанная выше установка нанолитографии *Zeiss CrossBeam 1540XB* позволяет реализовать метод индуцированного электронным пучком осаждения микро- и наноструктур. Этот метод является удобным инструментом для создания и модификации микрорельефа поверхности. В основе данного метода лежит разложение различных прекурсоров органического и неорганического типа. Их применение сопряжено с множеством дополнительных технических сложностей, вызванных необходимостью соблюдения условий их хранения и напуска в рабочую камеру. Для решения некоторых типов задач удобнее использовать в качестве прекурсора для индуцированного осаждения молекулы углеводов из атмосферы остаточных газов вакуумной камеры, что избавляет экспериментатора от необходимости работы с внешними источниками прекурсора.

Для исследования закономерностей рассеяния электронного пучка нами использовался след, который остаётся на поверхности образца при облучении. Этот след представляет собой слой аморфного углерода и образуется в результате индуцированного осаждения углеводородов, взаимодействующих с электронами на поверхности. Изучение данного углеродного осадка, как будет показано далее, отражает пространственное распределение ОРЭ. Анализ этого распределения позволяет судить о форме объёма взаимодействия электронного пучка с данным образцом, а также внутренней структуре образца.

Формирование углеродных структур осуществляется неподвижным остро сфокусированным электронным пучком (режим *spot*). Известно, что подобный способ экспозиции в присутствии прекурсора приводит к установлению одного из двух возможных режимов осаждения материала. Первый называется режимом роста, ограниченным скоростью реакции, а второй - режимом роста, ограниченным переносом массы. Более подробно о режимах осаждения будет сказано в следующем разделе.

В процессе экспериментальных исследований изменялось ускоряющее напряжение и, соответственно, энергия первичных электронов. Величина ускоряющего напряжения варьировалась от 5 до 30 кВ. Также нами варьировался ток падающего первичного пучка во всём доступном диапазоне от 1 пА до 4 нА. Время экспозиции в разных экспериментах составляло от десятых долей секунды до нескольких десятков минут.

Некоторые аспекты данной работы потребовали прецизионного исследования изменений микрорельефа углеродных наноструктур, образующихся на поверхности после длительного облучения сфокусированным электронным пучком. Для этих целей нами использовался атомно-силовой микроскоп *NT – MDT NTegra Maximus*, позволяющий отслеживать перепад высот от 0.01нм до 10мкм в области протяжённостью до 100мкм с предельным пространственным разрешением до 10 – 35нм в зависимости от используемого режима съёмки и типа кантилевера.

2.3 Приготовление многослойных образцов

В рамках данной работы производились исследования на образцах нескольких различных типов.

Подложки (Si, GaAs, пирографит(HOPG), платина, медь)

Для выявления общих закономерностей индуцированного осаждения использовались массивные однородные проводящие подложки. Основными требованиями при выборе подложек являлись однородность химического состава и малая шероховатость поверхности. Перед началом экспериментальных исследований каждый образец подвергался дополнительной обработке для исключения влияния постороннего органического загрязнения на процессы индуцированного осаждения.

Кремний (*Si*). В качестве образцов кремния нами использовались фрагменты полированных монокристаллических подложек, предназначенных для фотолитографии. Перед использованием образцы выдерживались в ультразвуковой ванне в ёмкости с ацетоном при температуре 90°C в течение 10 минут с последующим высушиванием при комнатной температуре в вытяжном шкафу в течение 5 – 10 минут.

Арсенид галлия (*GaAs*). Для проведения экспериментов на арсениде галлия применялись фрагменты полированных монокристаллических подложек, предназначенных для молекулярно-лучевой эпитаксии. Подготовка перед исследованием была аналогична образцам кремния.

Пирографит (*HOPG*). Эксперименты с массивной подложкой углерода осуществлялись на высоко ориентированном пиролитическом графите (*HOPG*). Ввиду его слоистой структуры подготовка поверхности заключалась в скалывании поверхностного слоя образца, что позволяло удалить верхний слой и получить чистую атомарно гладкую поверхность.

Платина (*Pt*). Для изучения рассеяния и индуцированного осаждения на платине применялись платиновые диафрагмы электронных источников. Для

удаления органического загрязнения подложки прогревались до температуры $900 - 1000^\circ$ в вакуумном универсальном poste ВУП – 2.

Медь (*Cu*). Медные подложки представляют собой шлифованные фрагменты медной фольги. Шлифовка производилась в несколько этапов на шлифовально-полировальном станке для быстрой подготовки образцов в лабораторных условиях *Struers Fobos – 100/200F*. Размер зерна абразива для финишной подготовки поверхности составлял 100 нм. Удаление органического загрязнения осуществлялось согласно процедуре, применяемой для образцов *Si* и *GaAs*.

Нанесение тонких плёнок; термическое испарение Al, Au, Cu; дуговое испарение аморфного углерода

Для исследования особенностей электронного рассеяния и соответствующего индуцированного осаждения в зависимости от химического состава и структуры образца нами были подготовлены слоистые образцы.

Главным методом для создания интересующих нас многослойных структур является нанесение тонких плёнок на массивные подложки методами вакуумного термического и дугового испарения, а также методом ионного распыления. Метод вакуумного термического испарения применялся для нанесения металлов (*Al, Au, Cu*). Методы ионного распыления и дугового испарения использовались для нанесения плёнок углерода.

Самым распространённым и широко востребованным примером многослойной структуры является система типа тонкий слой на массивной подложке. Для исследований, посвящённых неразрушающему анализу внутренней структуры слоистых образцов, большое значение имеет соотношение характеристик материала, определяющих электронное рассеяние (Z, A, ρ). Чем больше разница между значениями соответствующих параметров для материалов слоя и подложки, тем более ярко проявляются эффекты, связанные с влиянием химического состава на рассеяние электронного пучка. В связи с этим на ранних этапах экспериментального анализа многослойных структур нами использовались пары материалов с существенно различными свойствами: *Au* на *Si*, *Au* на *C*, *C* на *Pt*, *Al* на *GaAs*, *Al* на *Cu*.

Для исследования специфики индуцированного осаждения на тонких плёнках нами использовались плёнки аморфного углерода. Методика получения таких плёнок включает в себя дуговое вакуумного испарение углерода над фрагментами кристаллов KCl . После нанесения углеродной плёнки образцы помещались в воду, на поверхности которой после растворения соли оставалась только углеродная плёнка. Плёнка вылавливалась на медную сетку с размером ячейки 300мкм и высушивалась.

Нанесение тонких плёнок методами вакуумного термического испарения и дугового испарения производилось посредством вакуумного универсального поста ВУП – 2. Ионное распыление осуществлялось на оборудовании *Gatan Precision Etching&Coating System* при помощи аргоновых источников в режиме с величиной ускоряющего напряжения 10 кВ.



Рисунок 2.2 — Установка *Gatan Precision Etching&Coating System*

2.4 Получение поперечных срезов

Верификация результатов моделирования и эксперимента требует применения методов контроля. Мы отдали предпочтение методу формирования поперечного среза образца при помощи травления сфокусированным ионным пучком без применения маски ввиду его простоты и наглядности. Принцип действия данного метода заключается в том, что ускоренный поток ионов при облучении образца механически выбивает атомы кристаллической решётки, создавая тем

самым углубление заданной формы, изучение которого позволяет определить структуру исследуемого объекта. Схема применения данного метода приведена на Рис. 2.3.

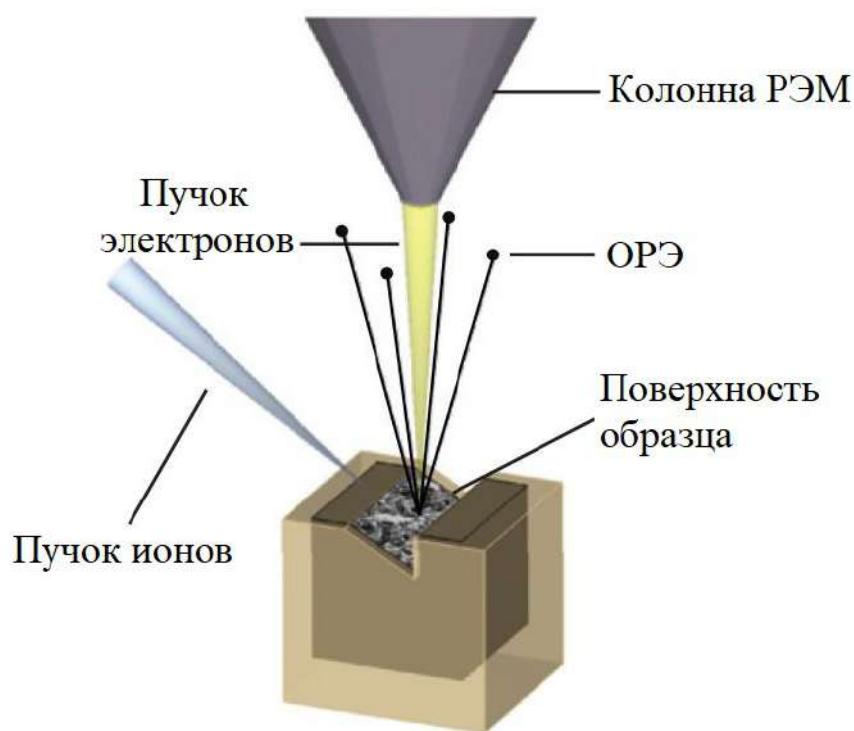


Рисунок 2.3 — Схема формирования поперечного среза путём травления сфокусированным пучком ионов галлия

Наилучших результатов при формировании поперечного среза удалось достичь, используя два последовательных травления. Первое (грубое) травление производилось в режиме осаждения пучком с током 50пА при ускоряющем напряжении в 30кВ для создания первичного среза. При изучении полученного среза очевидно отсутствие резкого края и чётких границ вытравленной области (Рис. 2.4 а), а профиль изучаемой структуры размыт.

Второе травление осуществлялось в режиме травления по времени пучком с током 5пА при ускоряющем напряжении 30 кВ. Оно представляло собой своеобразную полировку одной из стенок углубления, первоначально полученного в результате грубого травления (2.4 б). Использование значительно меньшего тока ионного пучка, а также небольшой объём распыляемого материала позволили сформировать качественный срез с достаточно резким краем и чёткими границами.

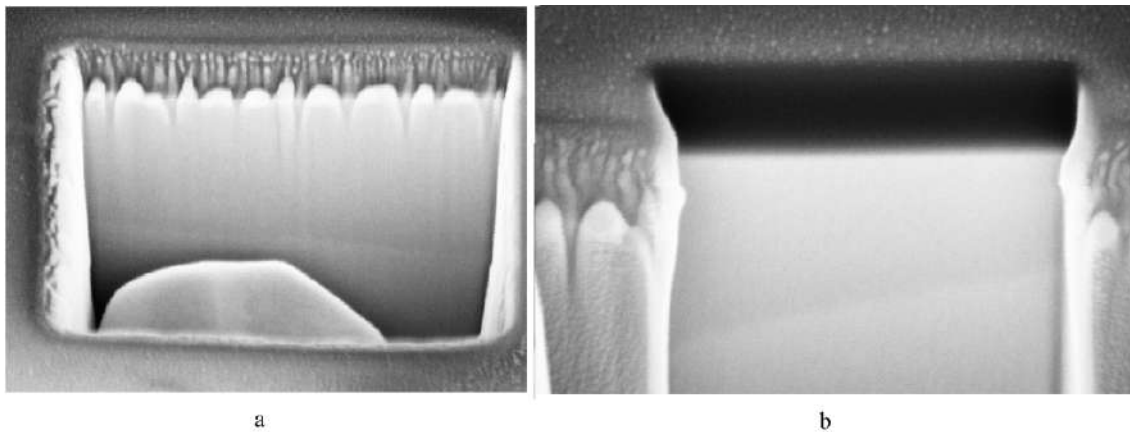


Рисунок 2.4 — Формирование поперечного среза двухслойного образца (поверхностный слой алюминия на подложке арсенида галлия) путём травления сфокусированным пучком ионов галлия под углом 54° : а) результат грубого травления; б) результат деликатного травления

Последующий анализ зашлифованной области при помощи электронной микроскопии позволяет напрямую наблюдать профиль изучаемой структуры, а также производить измерение толщины поверхностных слоёв.

Глава 3. Теоретические методы исследования

Самым распространённым подходом теоретического исследования рассеяния электронов и интерпретации соответствующих экспериментальных данных является компьютерное моделирование.

Для моделирования рассеяния ускоренных пучков заряженных частиц в веществе лучше всего подходит метод Монте-Карло. В его основе лежит использование псевдослучайных последовательностей для описания мгновенного состояния изучаемой системы. Соответствие вероятностных характеристик этих последовательностей аналогичным величинам системы позволяет получить некоторое статистическое распределение состояний, отражающее общие закономерности её поведения. Развитие представлений о поведении электронов в твёрдом теле привело к появлению разнообразных подходов к расчёту характерных величин, определяющих электронное рассеяние. Главными из них являются сечения упругого и неупругого рассеяния. Для описания рассеивающей среды часто принимается допущение, что образец является однородным по химическому составу и аморфным по своей структуре. Последнее требование особенно важно при моделировании, потому что мы предполагаем случайное распределение рассеивающих центров по всей области взаимодействия. Однако, использование метода может быть обобщено и на поликристаллические образцы, если область взаимодействия много больше размеров кристаллических «зёрен» образца. В таком случае, кристаллографические эффекты, например дифракция, «размазываются» эффектом множественного рассеяния.

3.1 Выбор дифференциальных сечений упругого и неупругого рассеяния

В настоящее время существует множество программных продуктов для моделирования рассеяния заряженных частиц методом Монте-Карло. По нашему мнению, самым удобным и гибким с точки зрения возможностей выбора параметров рассеяния является программный пакет *CASINO* [64]. Этому па-

кету и было отдано предпочтение при проведении теоретических исследований, связанных с моделированием рассеяния, в рамках данной работы.

Выбор параметров физической модели, в первую очередь, связан с рассмотрением изменения направления движения электрона при столкновении и с учётом сопутствующих потерь энергии. Часто используемой практикой при моделировании электронного рассеяния является допущение о том, что неупругое рассеяние не приводит к изменению направления движения электрона. Авторы *CASINO* также предполагают, что отклонение происходит лишь при упругом рассеянии. Учёт потерь энергии производится отдельно.

3.1.1 Модели упругого рассеяния электронов

Сечение Резерфорда

Традиционным методом для расчёта отклонения электрона в процессе движения является использование формулы Резерфорда. Модель рассеяния Резерфорда описывает взаимодействие системы двух заряженных частиц. Она позволяет рассчитать отклонение движущейся частицы при столкновении с неподвижным рассеивающим центром. Взаимодействие частиц связано исключительно с электростатическими силами. Рассеяние Резерфорда считается абсолютно упругим, то есть энергия налетающей частицы после соударения остаётся неизменной.

Формула для расчёта дифференциального сечения упругого рассеяния $d\sigma$ в телесный угол $d\Omega$ в рамках модели Резерфорда имеет вид

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Ze^2}{2mv^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}, \quad (3.1)$$

где Z - заряд рассеивающего центра (ядра), m, v - масса и скорость налетающего электрона, θ - угол рассеяния после соударения, e - заряд электрона.

В явном виде 3.1 формула Резерфорда не подходит для описания упругого рассеяния электрона в веществе. Это связано с тем, что она не учитывает экра-

нирование ядра атомными электронами. Наличие электронных атомных оболочек вокруг ядра приводит к уменьшению его кулоновского электростатического поля. Данный эффект и называется экранированием ядра. Для того, чтобы его учесть, в формулу Резерфорда вводится так называемый параметр экранирования β , который определяется структурой внешних электронных оболочек атома. Существует несколько вариантов определения β . Наиболее общепринятым из них является экспоненциальная форма описания экранирования, предложенная немецким физиком Вентцелем *Wentzel G.* [65]. Потенциал взаимодействия налетающего электрона с ядром в случае применения данного подхода принимает вид

$$V(r) = \frac{Ze^2}{r} \exp\left(-\frac{r}{\beta}\right), \quad (3.2)$$

а радиус экранирования приближённо описывается формулой $\beta = \frac{0.885a_0}{Z^{\frac{1}{3}}}$, где a_0 - боровский радиус атома водорода.

Уравнение для сечения упругого рассеяния Резерфорда с учётом эффекта экранирования можно переписать в форме, предложенной Мурата (*Murata K.*) [66]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Z^2 e^4}{4E^2 (1 - \cos\theta + 2\beta)^2} \quad (3.3)$$

где $E = \frac{mv^2}{2}$ - кинетическая энергия налетающего электрона. По этой формуле производится расчёт в случае используемого нами программного пакета *CASINO*.

Ввиду своей простоты, формула Резерфорда широко применяется для моделирования упругого рассеяния в твёрдом теле [67]. Однако, существуют определённые границы её применимости. Экспериментальные исследования, представленные Йошикава (*Yoshikawa H.*) и Дингом (*Ding Z. – J.*) [68], показывают, что практически наблюдаемая картина электронного рассеяния может существенно расходиться с результатами расчётов по формуле Резерфорда. Это проявляется в случае малых (менее 500эВ) значений начальной энергии падающего электрона, а также при моделировании рассеяния на ядрах тяжёлых элементов. Подход, предложенный для расчёта сечения упругого рассеяния Моттом (*Mott N.F.*), является альтернативой применению формулы Резерфорда и лучше описывает «проблемные» ситуации, обозначенные выше.

Модель Мотта

Исходя из волновых свойств электрона, дифференциальное сечение рассеяния может быть рассчитано на основе закономерностей, принятых в рамках квантовой механики. Поведение электрона в этом случае описывается волновой функцией. Для того, чтобы рассчитать дифференциальное сечение рассеяния, Мотт (*Mott N.F.*) применил метод парциальных волн. В рамках метода рассеяние электронов на атомных ядрах рассматривается, как движение в некотором центральном поле, воздействующем на волновую функцию электрона. Поток электронов представлен множеством парциальных волн, каждая из которых независимо от остальных взаимодействует с центром рассеяния (то есть, с ядром). На больших расстояниях от рассеивающего центра вклад каждой из них в амплитуду рассеяния (а следовательно, в дифференциальное и полное сечения рассеяния) определяется всего лишь одним вещественным параметром - фазой рассеяния. Величина и зависимость фазы рассеяния от энергии определяются формой потенциала $V(r)$. Дифференциальное сечение рассеяния электрона для релятивистского случая имеет вид

$$\frac{d\sigma^{el}(\theta)}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2, \quad (3.4)$$

амплитуды рассеяния $f(\theta)$ и $g(\theta)$ определяются соотношениями

$$f(\theta) = \frac{1}{2iK} \sum_{l=0}^{\infty} [(l+1)(\exp(2i\delta_l^+) - 1) + l(\exp(2i\delta_l^-) - 1)] P_l(\cos\theta),$$

$$g(\theta) = \frac{1}{2iK} \sum_{l=0}^{\infty} (\exp(2i\delta_l^-) - \exp(2i\delta_l^+)) P_l^1(\cos\theta).$$

Здесь $K^2 = \frac{\epsilon^2 - 1}{(\hbar/mc^2)^2}$, ϵ - энергия электрона в единицах mc^2 , $P_l(\cos\theta)$ и $P_l^1(\cos\theta)$ - полином Лежандра и первый присоединённый полином Лежандра соответственно, а $\delta_l^{+/-}$ - фазы рассеяния l -й парциальной волны. Выражения для них определяются выбором модели, описывающей поле ядра (экранированное или неэкранированное). Для расчёта фаз рассеяния при решении конкретных

задач на практике, как правило, используются численные методы и алгоритмы [69–71].

Стоит отметить, что в нерелятивистском случае $\delta_l^+ = \delta_l^- = \delta_l$ и представление дифференциального сечения Мотта имеет вид

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = \left| \frac{1}{2K} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (\exp(2i\delta_l) - 1) P_l(\cos\theta) \right|^2.$$

В этом случае применение подхода Мотта для электронов низких энергий или для задачи рассеяния на ядрах тяжёлых элементов даёт сильное расхождение с экспериментом, как и при использовании формулы Резерфорда [72].

Реализация процедуры расчёта сечения упругого рассеяния по Мотту в *CASINO* имеет несколько возможных вариантов. Первый из них представляет собой поиск аналитической функции для аппроксимации дискретного набора дифференциальных сечений. Отправной точкой для поиска такой функции зачастую служит формула Резерфорда, к которой добавляются дополнительные члены для корректировки поведения сечения. Примерами таких аппроксимирующих функций являются формулы, предложенные Гаувином (*Gauvin R.*) [73] и Браунингом (*Browning R.*) [74]. Главным преимуществом применения аппроксимирующих функций является простота их использования для расчёта сечения рассеяния. Кроме того, они позволяют избежать необходимости вычисления вкладов парциальных волн, число которых может достигать нескольких сотен для больших значений энергии электрона.

Альтернативой использованию аналитических формул является применение таблиц, содержащих вычисленные традиционными методами значения сечений для различных значений энергии электрона для каждого из элементов [75; 76]. Интерполяция данных таблиц, как и применение аппроксимирующих функций, не требует больших затрат вычислительных ресурсов. В рамках *CASINO* предлагается два различных массива данных. Первый из них, опубликованный Раймером (*Reimer L.*) [75], использует расчёт по формуле Резерфорда для значений угла рассеяния менее 10° и метод сложения парциальных волн для расчёта сечения рассеяния на большой угол. Второй, представленный Кжижевски (*Czyzewski Z.*) [76], основан исключительно на применении метода сложения парциальных волн для расчёта сечения рассеяния по Мотту.

Ещё одна возможность получить значение сечения упругого рассеяния в рамках *CASINO* является интерполяция данных, полученных с использованием программного пакета *ELSEPA* [77]. В отличие от схожего подхода *Czyzewski*, упомянутого выше, авторами *ELSEPA* подробно рассматриваются возможности описания потенциала взаимодействия падающего электрона и рассеивающих центров в изучаемом веществе. Применяемая модель учёта этого взаимодействия включает в себя описание распределения заряда в ядре в совокупности с распределением электронной плотности атомных оболочек для представления электростатической составляющей потенциала. Она также включает члены, связанные с обменным взаимодействием и взаимодействием корреляции-поляризации, проявляющиеся при небольших и средних (менее 10 кэВ) значениях энергии электрона. Кроме того учитывается ослабление электронного потока ввиду поглощения при неупругом рассеянии.

В качестве подхода для расчёта сечения упругого рассеяния электрона нам показалось целесообразным выбрать подход Мотта ввиду лучшего согласия с экспериментальными данными по сравнению с сечением Резерфорда. Из многообразия вариантов представления этого сечения был выбран метод интерполяции данных *ELSEPA*, который также наиболее близко описывает экспериментальное поведение сечения упругого рассеяния в исследуемых нами системах.

3.1.2 Неупругие столкновения и потери энергии

В процессе движения в твёрдом теле электрон наряду с упругими столкновениями может испытывать и неупругие. Неупругое рассеяние электронов при прохождении через вещество приводит к изменению их энергии и импульса. Энергия, передаваемая твёрдому телу, может преобразовываться различными способами, приводя, в частности, к испусканию фотонов различных энергий и вторичной электронной эмиссии. Продукты соответствующих процессов применяются в различных методах электронной спектроскопии и микроанализа. Можно сказать, что учёт потерь энергии электрона в процессе прохождения через твёрдое тело является одной из важнейших задач при исследовании электроно-

го рассеяния. Рассмотрим основные подходы к учёту потерь энергии электрона в твёрдом теле.

Приближение непрерывного торможения

Традиционная теория неупругого рассеяния во многом повторяет подход, использованный Резерфордом (*Rutherford E.*) при рассмотрении прохождения α -частиц через тонкие мишени. Быстрый электрон, приближающийся к ядру со скоростью v по траектории, характеризуемой прицельным расстоянием p , передаёт одному из внутриатомных электронов энергию:

$$W = \frac{2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 p^2 m v^2}, \quad (3.5)$$

где e, m - заряд и масса электрона соответственно, ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума. Угол рассеяния θ связан с прицельным расстоянием p соотношением

$$p = \frac{Ze^4}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{m v^2} \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2}. \quad (3.6)$$

Множество актов рассеяния можно рассматривать как последовательное замедление электрона, теряющего энергию dE на отрезке траектории dx . Удельные потери энергии определяются соотношением

$$\frac{dE}{dx} = NZ \int_{W_{min}}^{W_{max}} \frac{d\sigma}{dW} W dW = \frac{2\pi e^4 N_A \rho Z}{(4\pi\epsilon_0)^2 A E} \int_{p_{min}}^{p_{max}} \frac{dp}{p}, \quad (3.7)$$

где $N = \frac{N_A \rho Z}{A}$ - плотность внутриатомных электронов; ρ и A - атомная масса и плотность рассеивающего элемента, соответственно; N_A - число Авогадро. Введение поправки $p_{min} \neq 0$ позволяет избежать сингулярности, свойственной формуле Резерфорда при $p \rightarrow 0$, но оценка этой величины, как и верхнего предела интегрирования p_{max} , не является однозначной. Физический смысл поправки состоит в том, что быстрый электрон не может пройти сколь угодно близко от ядра из-за экранирования внутриатомными электронами. Связав p_{min} с длиной волны де Бройля падающего электрона и введя средний потенциал ионизации J оболочек, который представляет из себя среднее значение потерь энергии в

результате генерации рентгеновского излучения, вторичных и Оже-электронов, а также фононов решётки, Бете вывел следующее соотношение

$$\frac{dE}{ds} = \frac{2\pi e^4 N_A \rho Z}{(4\pi\epsilon_0)^2 EA} \ln \left(b \frac{E}{I} \right), \quad (3.8)$$

где коэффициент b в зависимости от исходных предпосылок может меняться в пределах от 1 до 2. Случай $b = 1$ соответствует классической теории рассеяния, $b = 1.166$ - квантовой, $b = 2$ - полуклассической [78]. Часто логарифмический член в формуле (3.8) упрощают, заменяя его на $\ln \left(\frac{2E}{J} \right)$, где величина $J \approx 11.5Z$ также отождествляется со средним потенциалом ионизации. Тогда тормозящая способность вещества в отношении электронов может быть представлена в виде

$$\frac{dE}{ds} = \frac{2\pi e^4 N_A \rho Z}{(4\pi\epsilon_0)^2 EA} \ln \left(\frac{2E}{J} \right).$$

После подстановки соответствующих констант, она приобретает более удобный для использования в вычислениях вид

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_{Bethe} = -2\pi e^4 N_A \frac{\rho}{A} \frac{1}{E} \ln \frac{1.666E}{J}. \quad (3.9)$$

Средний потенциал ионизации J может быть рассчитан согласно полуэмпирической формуле, предложенной Бергером (*Berger M.J.*) и Зельтцером (*Seltzer S.M.*) [79]

$$\frac{J}{Z} = 9.76 + 58.8Z^{-1.19}. \quad (3.10)$$

Приведённая форма уравнения Бете (3.9) имеет очевидную особенность для значений E близких к J , когда логарифмический член уравнения становится отрицательным. Было предпринято несколько попыток обойти эту проблему. Исследователи Рао-Сахиб (*Rao – Sahib T.S.*) и Уитти (*Wittry D.B.*) [80] предложили использовать подтверждённую эмпирически параболическую экстраполяцию закона Бете от точки $E = 6.338J$ до $E = 0$, которая после подстановки значений основных констант имеет вид

$$-\frac{dE}{ds} = \frac{6400Z}{\sqrt{EJA}}.$$

Схожее соотношение для области низких энергий было предложено Лов (Love G.) и коллегами [81], а впоследствии приведено Женью (Zhenyu T.) [82] к виду

$$-\frac{dE}{ds} = \frac{\rho Z}{JA} \frac{10^4}{0.303 \left(\frac{E}{J}\right)^{-\frac{1}{2}} + 1.16 \left(\frac{E}{J}\right)^{\frac{1}{2}} + 0.147 \left(\frac{E}{J}\right)}.$$

Наконец, Джой (Joy D.C.) и Луо (Luo T.) [83] предложили ещё одну форму уравнения (3.9), позволившую практически обойти особенность, не меняя общий вид зависимости:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{Bethe} = -2\pi e^4 N_A \frac{\rho}{A} \frac{1}{E} \ln \frac{(1.666E + 0.85J)}{J}. \quad (3.11)$$

Применимость уравнения (3.11) ограничена областью энергий $E < 0.1J$. Тем не менее даже в случае тяжёлых элементов с большими значениями J , эта величина составляет около 50эВ, что является малой величиной в сравнении с начальной энергией электрона. Таким образом, можно с уверенностью говорить, что формула Бете может использоваться для расчёта потерь энергии электрона при прохождении через твёрдое тело в большинстве задач, не затрагивающих вторичную электронную эмиссию.

В *CASINO* расчёт потерь энергии производится при помощи модифицированной формулы Бете, предложенной Джоем и Луо:

$$\frac{dE}{ds} = -785 \frac{\rho Z}{AE} \ln \left[\frac{1.666 (E + kJ)}{J} \right], \quad (3.12)$$

где J - средний потенциал ионизации. Коэффициент k , отличающий формулу Джоя и Луо от формулы Бете отражает изменение среднего потенциала ионизации при уменьшении энергии электрона E . Необходимость введения данной поправки связана с тем, что снижение энергии электрона примерно до значений $E \approx 2.5J$ приводит к тому, что энергии электрона становится недостаточно для ионизации внутренних электронных оболочек атома. Дальнейшее уменьшение энергии исключает вклады оболочек, находящихся снаружи. В результате, начиная с некоторого значения энергии, фактический вклад в тормозящую способность вещества вносят лишь свободные или валентные электроны. Формулу

(3.12) можно переписать в форме

$$\frac{dE}{ds} = -785 \frac{\rho Z}{AE} \ln \left[\frac{1.666E}{J'} \right], \quad (3.13)$$

где $J' = \frac{J}{1+k\frac{J}{E}}$ - эффективный средний потенциал ионизации вещества.

Независимый учёт индивидуальных процессов диссипации энергии

Главным недостатком использования формулы *Bethe* является отсутствие возможности оценить вклад различных каналов диссипации энергии. Обычно рассматривается три главных процесса: возбуждение колебаний электронной плазмы, взаимодействие с электронами проводимости и валентными электронами, и ионизация внутренних атомных оболочек. Рядом авторов [67; 71; 84; 85] предпринимались попытки учёта потерь энергии путём суммирования вкладов обозначенных выше каналов диссипации. Описание процессов ионизации атомных электронов и взаимодействия с электронами проводимости, которые чаще всего применяются при расчётах, было предложено Грызински (*Gryziński M.*) [86]. Соответствующая теория построена на основе классического описания парных столкновений заряженных частиц. Расчёт взаимодействия падающего электрона с электронной плазмой осуществляется в рамках приближения собственной энергии падающей заряженной частицы, полученного Куинном (*Quinn J.*) и Ферреллом (*Ferrell R.*) [87].

Диэлектрическая функция

Ещё одним возможным подходом для расчёта параметров неупругого рассеяния электрона в твёрдом теле может служить использование диэлектрической функции [88; 89]. Для её построения используется полуэмпирический метод, основанный на экстраполяции экспериментальных данных оптических измерений показателя преломления.

Теоретический расчёт диэлектрической функции $\epsilon(q, \omega)$ может быть произведён лишь для ограниченного числа материалов, в том числе, металлов со свободными электронами, например алюминия. Для остальных элементов необходимо прибегнуть к использованию экспериментальных данных. Прогресс в сфере синхротронного излучения сделал возможным создание базы данных, содержащей оптические диэлектрические константы, $\epsilon(0, \omega)$, для большого числа материалов. На основании этих данных Поуэллом (Powell) [90] и Пенном [91] были предложены варианты представления функции возбуждения неупругого рассеяния.

Средние длины свободного пробега, рассчитанные согласно приведённым выше уравнениям, согласуются с экспериментальными данными, а также результатами, полученными для соответствующих расчётов по формуле Бете [92; 93].

Выбор того или иного подхода к учёту потерь энергии и отклонения электрона при упругом рассеянии определяется поставленной задачей. С одной стороны, необходимо достаточно точно отразить в используемой модели ключевые особенности исследуемого процесса. Более подробные аппроксимации, в таком случае, обеспечивают лучшее соответствие результатов моделирования экспериментальным данным. С другой стороны, применение более сложных моделей влечёт за собой увеличение затрат процессорного времени, необходимых для моделирования. В рамках данной работы предполагается создание методики для практического применения, поэтому чересчур большой объём вычислений нежелателен. В связи с этим, возможным выбором для метода расчёта потерь энергии является традиционное приближение непрерывного торможения электрона.

Вопрос выбора оптимальных условий для моделирования электронного рассеяния методом Монте-Карло рассматриваются в следующем разделе.

3.2 Программный продукт для моделирования электронного рассеяния в твёрдом теле *Electron Scattering.BSE*

Теоретическое исследование процессов индуцированного осаждения связано с решением уравнения диффузии, что является весьма сложной задачей и,

зачастую, приводит исследователя к необходимости вводить множество упрощающих предположений [94; 95]. Дополнительные сложности может вызвать необходимость учёта ОРЭ и ВЭ, также участвующих в процессах переноса вещества. Альтернативным подходом к теоретическому изучению индуцированного осаждения является компьютерное моделирование.

Для более глубокого понимания особенностей электронного рассеяния нам показалось целесообразным создать собственный программный продукт *Electron Scattering.BSE.(ESBSE)*. На Рис. 3.1 представлена типичная для моделирования методом Монте-Карло схема построения электронной траектории. Здесь предполагается, что сложная траектория падающего электрона может быть представлена в качестве ломаной линии. Эта ломаная линия состоит из отрезков определённой длины, связанной со средней длиной свободного пробега электрона. Движение электрона прерывается случайными столкновениями упругого или неупругого характера после прохождения участка определённой длины, S .

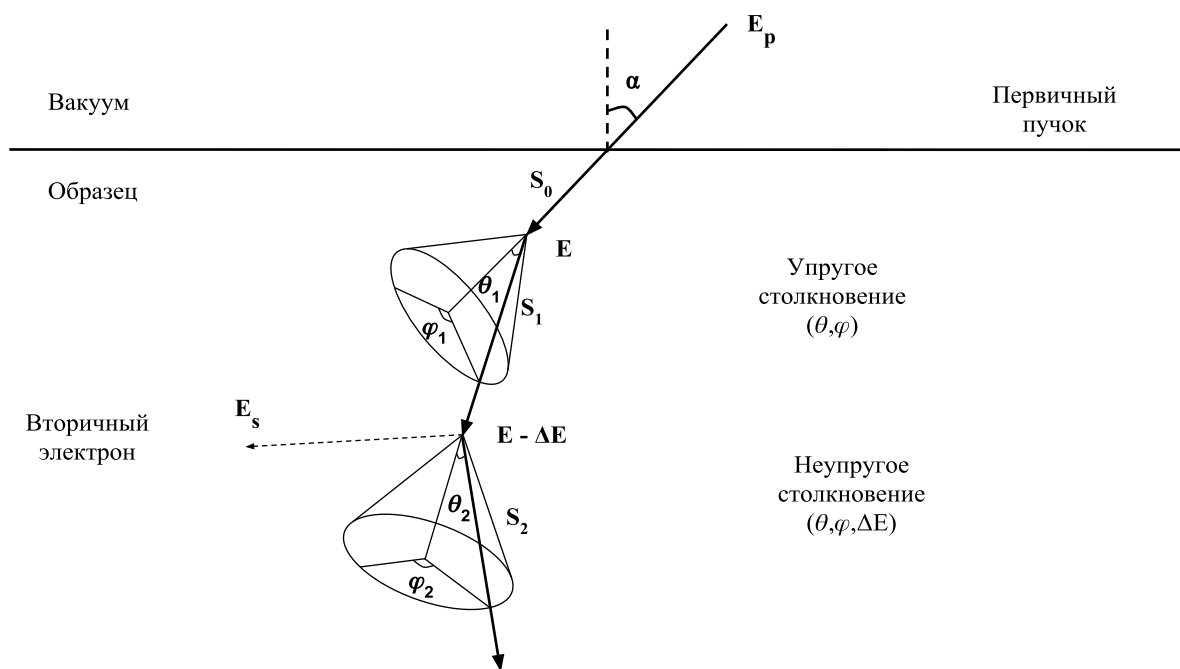


Рисунок 3.1 — Схематический вид траектории движения электрона при моделировании методом Монте-Карло

Для предсказания картины распределения тока вторичных и рассеянных электронов и описания соответствующих процессов диссоциации и полимеризации, как правило, применяют моделирование методом Монте-Карло. Задачу моделирования индуцированного осаждения можно условно разделить на две

части: предсказание пространственного распределения потока вторичных и рассеянных электронов через поверхность образца и расчёт динамики перемещения молекул прекурсора и формирования осаждённого слоя.

Пример визуализации объёма взаимодействия при помощи моделирования методом Монте-Карло

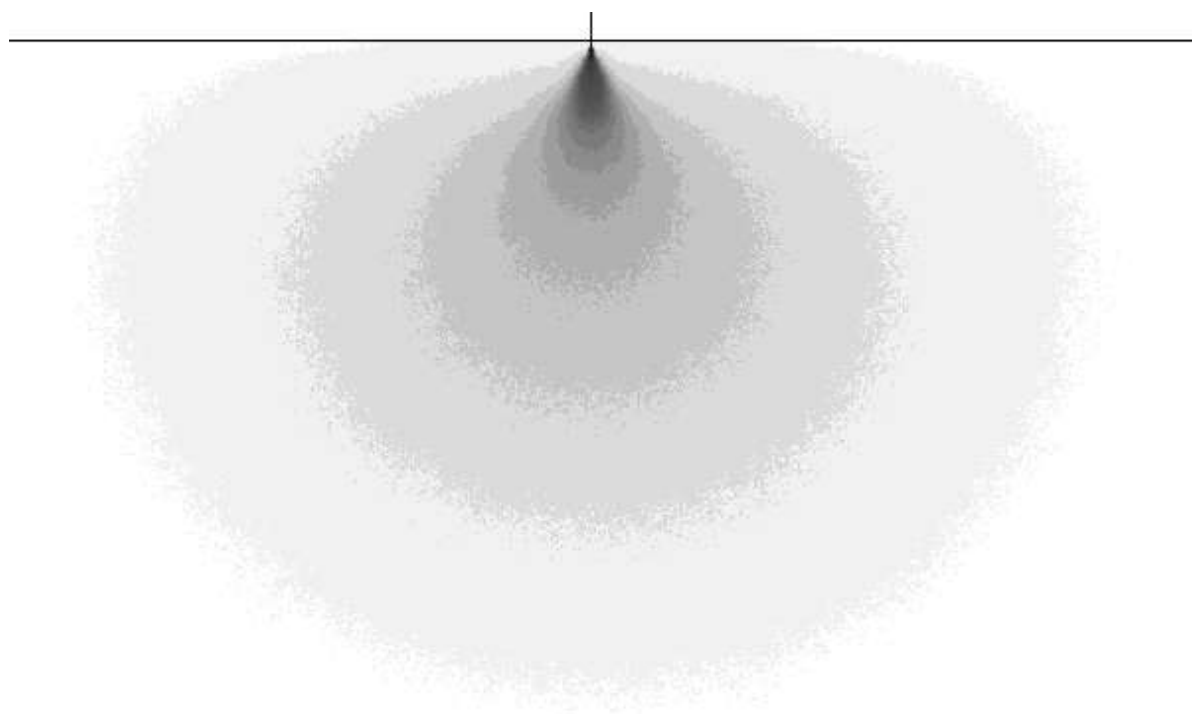


Рисунок 3.2 — Общий вид области взаимодействия, построенный путём моделирования электронного рассеяния методом Монте-Карло для 1млн. частиц в образце GaAs(арсенид галлия) при начальной энергии пучка 20 кэВ; белый цвет на изображении соответствует отсутствию электронов, а чёрный - максимальной электронной плотности)

Для того, чтобы объяснить экспериментальные результаты, представленные на Рис.1.2, следует подробнее рассмотреть картину распределения электронной плотности, возникающую при электронном облучении. Для этого можно использовать моделирование рассеяния электронного пучка в веществе методом Монте-Карло. На Рис.3.2 приведён полученное при помощи *ESBSE* распределение плотности тока внутри объёма взаимодействия, образующегося в резуль-

тате рассеяния пучка электронов с начальной энергией 20 кэВ в полубесконечном образце из *GaAs* (арсенида галлия). Области разной яркости соответствуют различным дискретным значениям плотности тока. Очевидно, что результаты компьютерного моделирования достаточно адекватно отражают распределение электронной плотности внутри области взаимодействия. Используя это наблюдение, можно проследить зависимость размера и формы области взаимодействия от наиболее важных параметров: материала образца, энергии первичных электронов, а также угла падения электронного пучка.

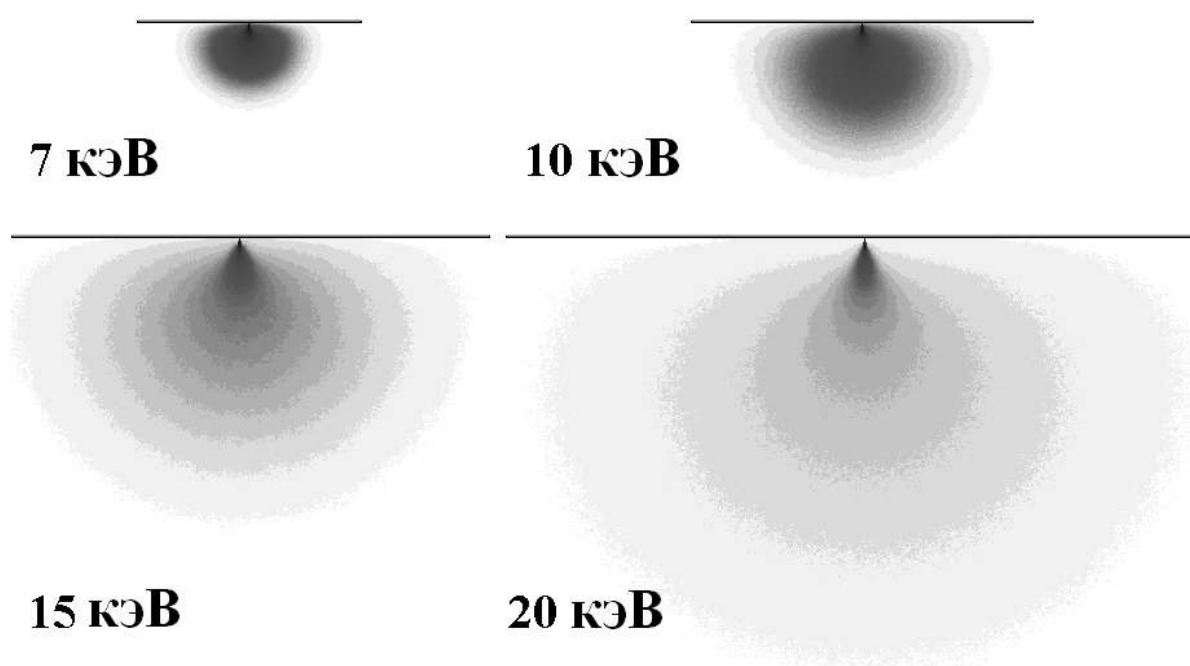


Рисунок 3.3 — Зависимость размера области взаимодействия от энергии первичного электронного пучка (моделирование электронного рассеяния методом Монте-Карло для 1млн. частиц в образце GaAs (арсенида галлия); белый цвет на изображениях соответствует отсутствию электронов, а чёрный - максимальной электронной плотности)

На Рис.3.3 изображена зависимость размера области взаимодействия от начальной энергии электронного пучка. Сечение упругого рассеяния электрона обратно пропорционально квадрату энергии $\sigma_{\text{упр}} \sim \frac{1}{E^2}$. В связи с этим при увеличении энергии электронного пучка начальная траектория электронов становится более прямой, а глубина проникновения в образец растёт. В то же время, скорость потерь энергии, согласно формуле Бете, о которой более подробно будет сказано ниже, обратно пропорциональна энергии $\frac{dE}{ds} \sim \frac{1}{E}$. Таким образом, при увеличении энергии первичный электрон может проникнуть внутрь твёрдо-

го тела на большую глубину, так как он имеет большой запас энергии, но теряет её медленнее. Отметим, что латеральные размеры области взаимодействия также увеличиваются с ростом энергии, поэтому её форма не претерпевает существенных изменений.

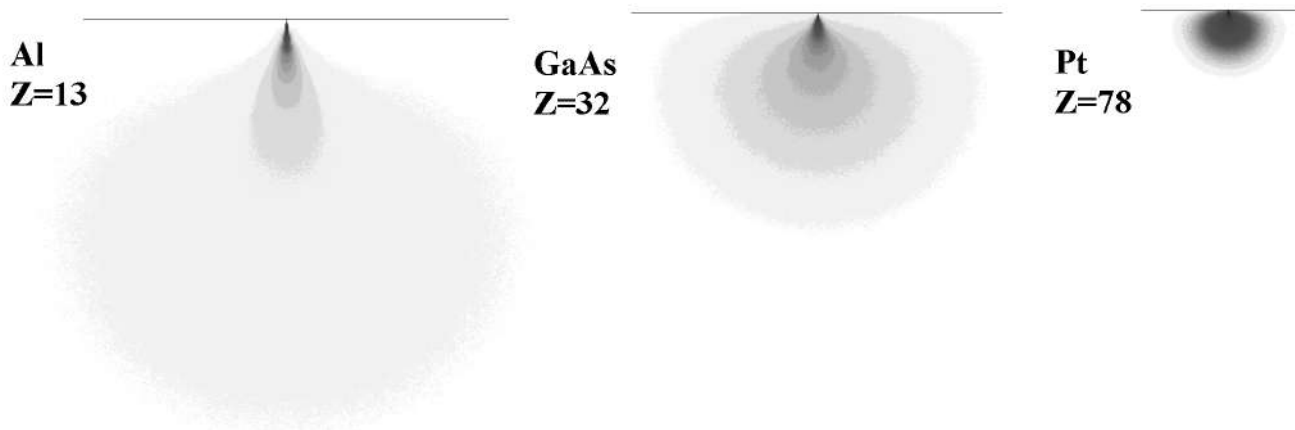


Рисунок 3.4 — Зависимость размера области взаимодействия от атомного номера мишени (моделирование электронного рассеяния методом Монте-Карло для 1млн. частиц с начальной энергией электронов 20 кэВ для мишеней из золота, платины и арсенида галлия)

Рис.3.4 демонстрирует уменьшение линейных размеров области взаимодействия при увеличении атомного номера рассматриваемого вещества. Это является прямым следствием того, что сечение упругого рассеяния пропорционально квадрату атомного номера $\sigma_{\text{упр}} \sim Z^2$. В образцах с большим атомным номером электрон претерпевает больше упругих столкновений на единицу пути, а средний угол рассеяния больше, чем для материалов с низким атомным номером. Таким образом, с ростом атомного номера электронные траектории имеют тенденцию к более быстрому отклонению от первоначального направления, что ведёт к усилению такого явления, как обратное рассеяние, а также уменьшает глубину проникновения. Форма области взаимодействия также меняется с атомным номером от расширяющейся грушевидной для больших значений к почти полусферической в случае малых значений атомного номера.

Отклонение направления падения первичного пучка электронов от нормали искажает область взаимодействия. Уменьшение угла между поверхностью образца и падающим электронным пучком приводит к тому, что область взаимодействия становится меньше и приобретает асимметричную форму. На Рис.3.5 представлены сравнительные изображения для различных значений угла паде-

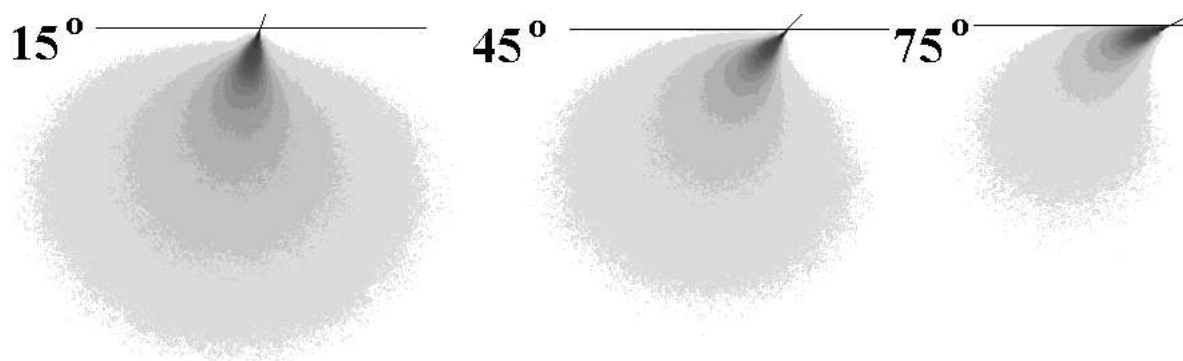


Рисунок 3.5 — Зависимость формы области взаимодействия от угла падения первичного электронного пучка (моделирование электронного рассеяния методом Монте-Карло для 1млн. частиц в образце GaAs (арсенида галлия); белый цвет на изображениях соответствует отсутствию электронов, а чёрный - максимальной электронной плотности)

ния. Наблюдаемое искажение области взаимодействия в соответствии с изменением начального значения угла можно объяснить следующим образом. Упругое рассеяние первичного электрона в начальной части его траектории, в большинстве случаев, происходит на достаточно малые углы. В случае нормального падения пучка это приводит к тому, что электрон проходит вглубь образца. Однако при меньшем значении угла движение электрона отчасти осуществляется вдоль поверхности. Поэтому с уменьшением угла падения первичного электронного пучка происходит уменьшение глубины области взаимодействия. Что касается латеральных размеров, можно сказать, что происходит смещение в направлении падения без существенного изменения величины области. В рамках данного исследования мы рассматриваем только нормальное падение электронного пучка.

Таким образом, путём моделирования методом Монте-Карло, удаётся проследить общие тенденции изменения геометрических размеров объёма взаимодействия в зависимости от условий облучения и материала исследуемого вещества. В рамках данной работы исключительно важным является вопрос, подчиняется ли тем же самым зависимостям пространственное распределение поверхностной плотности тока ОРЭ. Попытке ответить на этот вопрос посвящена следующая глава. Но прежде, чем приступить к рассмотрению соответствующего исследования, необходимо сказать несколько слов о параметрах и условиях моделирования рассеяния электронов в рассматриваемых системах.

Способ расчёта пространственного распределения обратнорассеянных электронов

Моделирование рассеяния электронного пучка в веществе производилось при помощи программного пакета *CASINO v.2.48* [64]. Из многообразия вариантов представления существенных параметров рассеяния предпочтение было отдано сечению Мотта в релятивистском представлении для расчёта сечения упругого рассеяния и приближению непрерывного замедляющегося движения, выраженную уравнением Бете для тормозящей способности вещества в форме Джоя (*Joy D.C.*) и Луо (*Luo T.*), теоретическое описание которых дано в предыдущем разделе. Указанные аппроксимации в достаточной степени воспроизводят поведение ансамбля ОРЭ в случае средних энергий первичного пучка. Генерация вторичных электронов, в этом случае, не учитывается.

Программный пакет *CASINO* даёт возможность описать образец в виде сложной многослойной структуры произвольного химического состава. В рамках данной работы мы ограничиваемся планарными (слоистыми) структурами. Варьирование химического состава материалов ограничено свободным значением плотности, в то время, как атомный номер и атомный вес для данного вещества фиксированы. Существенная для приближения непрерывно замедляющегося движения величина среднего потенциала ионизации рассчитывалась в соответствии с аппроксимацией, представленной Бергером (*Berger M.J.*) и Зельтцером (*Seltzer S.M.*) [79] (уравнение 3.10).

Число электронов для моделирования составляло от 10^6 до 10^7 . Это количество частиц, с одной стороны, позволяет определить интересующие нас параметры электронного рассеяния, связанные с пространственным распределением поверхностной плотности тока, с достаточной точностью, а, с другой стороны, является оптимальным с точки зрения затрат вычислительных ресурсов. Влияние количества моделируемых частиц на точность получаемого результата понятно из Рис. 3.6. На нём представлены кривые поверхностной плотности тока для различного числа моделируемых электронов от 10^5 до 10^7 . Видно, что форма распределения не изменяется, но растёт абсолютное значение плотности тока.

Обратим внимание на дальний край «хвоста» кривой. Рост числа частиц сглаживает шум в этой части распределения, что соответствует уменьшению

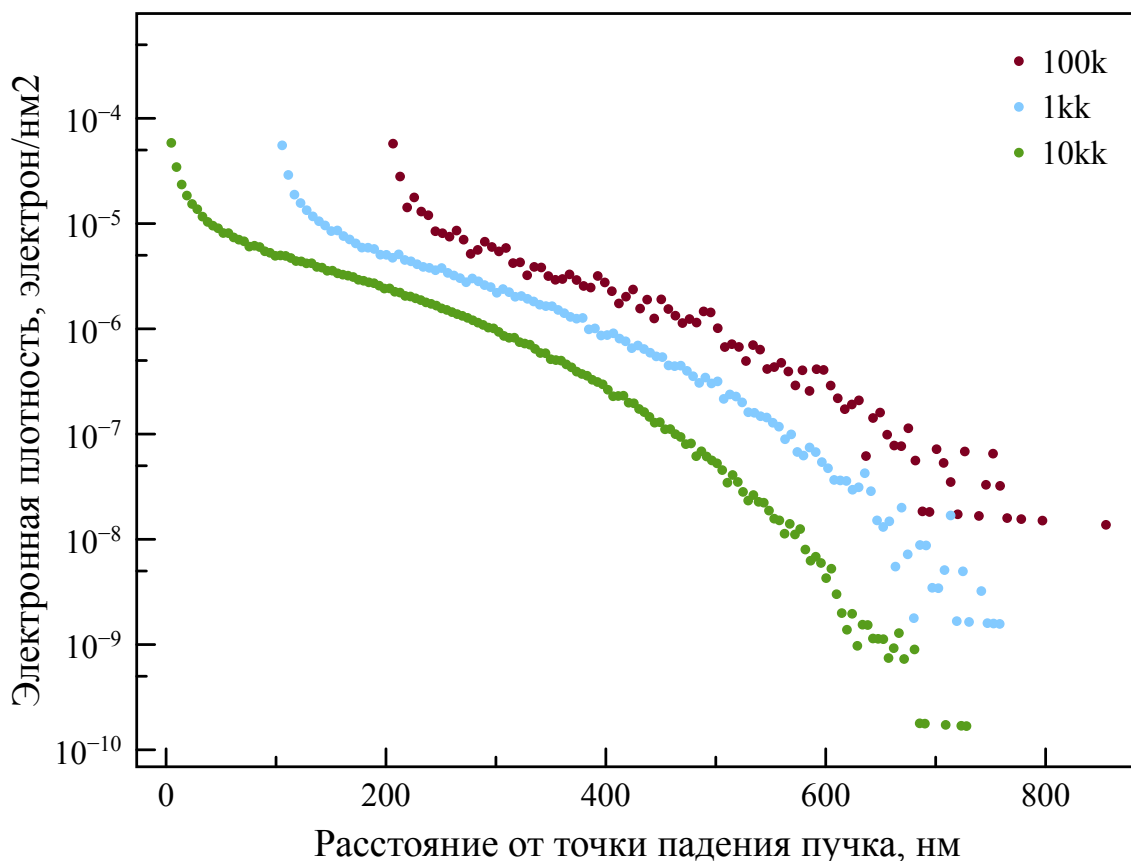


Рисунок 3.6 — Кривые зависимости плотности тока ОРЭ от расстояния до точки падения ПЭ для разного числа моделируемых частиц в пределах от 10^5 до 10^7 , полученные для рассеяния первичного пучка с энергией 15 кэВ в массивном образце меди при нормальном падении

ошибки при расчёте методом Монте-Карло. Также можно отметить некоторое удаление крайней точки распределения от начала координат. Однако, даже относительно небольшое увеличение точности полученных результатов требует увеличения времени вычислений в несколько раз.

Программный пакет *CASINO* 2.48 предоставляет возможность следить за множеством статистических параметров, определяющих электронное рассеяние для заданной системы. В рамках данного исследования мы ограничиваемся распределением поверхностной плотности тока, которое рассматривается в форме кривой зависимости плотности тока (в электрон\нм²) от расстояния до точки падения первичного электронного пучка. Заметим, что упомянутое распределение строится в относительных единицах, соответствующих нормировке полного тока ОРЭ на единицу. Данный подход удобен для качественного сравнения кривых поверхностной плотности тока для различных условий. В тех случаях,

когда на необходимо произвести количественную оценку и различие в абсолютной величине плотности тока может играть существенную роль, использовались значения, полученные путём умножения каждого элемента распределения на величину полного тока ОРЭ, $I_{ОРЭ}$ ($I_{ОРЭ} = \eta I_0$).

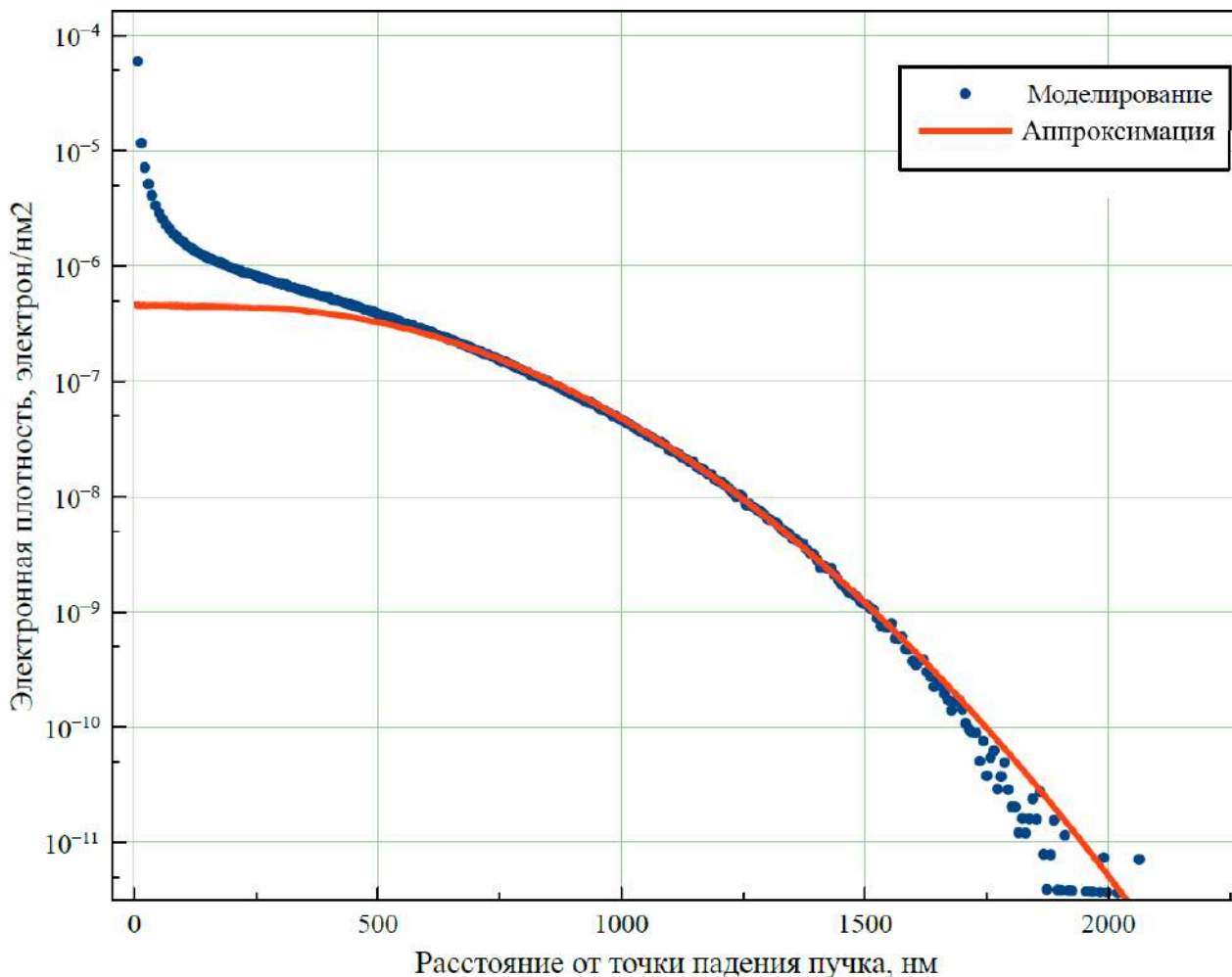


Рисунок 3.7 — Аппроксимация кривой распределения поверхностной плотности тока обратнорассеянных электронов, полученной путём моделирования рассеяния первичного пучка с энергией 20кэВ в арсениде галлия

Из результатов моделирования (Рис. 3.7) видно, что зависимость поверхностной плотности тока от расстояния до точки падения первичного пучка во внешней области описывается гауссовой кривой

$$j_r = j_0 \exp(-r^2/2\sigma^2) \quad (3.14)$$

Это согласуется с экспериментальными зависимостями, которые обсуждаются в работах [5; 96; 97]. Центральная часть распределения не удовлетворяет уравнению (3.14). Предполагается, что пик вблизи точки падения связан с пото-

ком рассеянных электронов, испытавших рассеяние на большой угол или малое число актов столкновения. Интересующий нас режим роста, ограниченный переносом массы, подразумевает, что процессы индуцированного осаждения происходят на некотором удалении от центра и, соответственно, не затрагивают центральную часть распределения поверхностной плотности тока, поэтому мы не будем вводить дополнительные аппроксимирующие члены при описании этого распределения.

Применение моделирования рассеяния электронов методом Монте-Карло позволяет предсказать картину пространственного распределения ОРЭ, выходящих через поверхность образца. Экспериментальная проверка точности этого предсказания представляет собой сложную задачу. Существует немало работ, посвящённых регистрации ОРЭ, выходящих через поверхность образца, однако техника эксперимента подразумевает сбор данных о распределении ОРЭ по углу выхода. Расстояние от точки падения пучка ПЭ до точки пересечения траектории ОРЭ с поверхностью никак в них не отражается. В данной работе развивается методика регистрации пространственного распределения ОРЭ, предложенная Ждановым Г.С. [8]. Суть метода состоит в использовании явления индуцированного электронным пучком осаждения прекурсоров на поверхности образца. Далее будет показано, что форма пространственного распределения ОРЭ зависит от химического состава и внутренней структуры исследуемого образца.

Фактические условия экспериментального исследования осаждения, индуцированного электронным пучком, подразумевают взаимодействие молекул прекурсора не только с обратнорассеянными и первичными электронами, но в большей степени со вторичными электронами. Ввиду низкой энергии, составляющей менее 50 эВ, вторичные электроны обладают значительно большим сечением взаимодействия по сравнению с электронами первичного и рассеянного пучков. Точное моделирование генерации вторичных электронов требует детального учёта энергетической структуры исследуемого вещества и соответствующих потерь энергии на ионизацию атомов и возбуждение плазмонных колебаний. Возможным решением служить применение данных о диэлектрической функции вещества, полученных путём оптических измерений [90; 91]. Применение этих данных для расчёта вторичной электронной генерации осуществимо [88; 89], но требует больших затрат вычислительных ресурсов.

Возможен иной подход к учёту вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ). Известно, что её интенсивность слабо зависит от материала образца и составляет примерно 0.1 для большинства материалов (исключение составляют Au (0.2) и C (0.05)). Генерация ВЭ, вызванная ОРЭ, обладает особенностями по сравнению с ВЭ, которые возникают в результате взаимодействия с ПЭ. Во-первых, выходящие через поверхность ОРЭ обладают некоторым распределением по углу выхода, существенно отличающимся от нормального к поверхности, характерного для ПЭ. ОРЭ, выходящий под некоторым углом к поверхности, проходит большее расстояние в области, доступной для выхода ВЭ. Во-вторых, известно, что коэффициент ВЭЭ растёт с уменьшением энергии падающего (или выходящего) электрона. В процессе взаимодействия с образцом ОРЭ теряет часть своей энергии, поэтому ОРЭ обладают некоторым распределением по энергии. Оно также отличается от квазимоноэнергетического распределения для пучка ПЭ. Таким образом, резонным предположением является более высокое значение коэффициента ВЭЭ для ОРЭ по сравнению с ПЭ. Зная зависимости коэффициента ВЭЭ от угла выхода и энергии ОРЭ, можно оценить величину ВЭЭ для данного материала.

$$I_{SE} = (I_{PE} + I_{BSE}) \delta = I_{PE} \delta (1 + \eta \delta(\theta, E)), \quad (3.15)$$

где η - коэффициент ОРЭ, δ - коэффициент ВЭЭ, $\delta(\theta, E)$ - зависимость коэффициента ОРЭ от угла выхода и энергии ОРЭ. Для простоты мы предполагаем, что пространственное распределение плотности тока вторичных электронов пропорционально распределению обратнорассеянных электронов. В связи с этим дальнейшие расчёты, затрагивающие пространственное распределение будут относиться исключительно к ОРЭ.

Глава 4. Результаты и их обсуждение

4.1 Исследование механизма формирования углеродных микро- и наноструктур при непрерывном облучении неподвижным электронным пучком

Осаждение углеводородов, возникающее при облучении неподвижным электронным пучком, определяется совокупностью процессов электронного рассеяния в твёрдом теле и переноса вещества на его поверхности. Соотношение между потоком электронов, проходящим через поверхность образца, и потоком молекул, которые служат прекурсором для последующего осаждения, задаёт тот или иной режим роста наноструктуры.

Применение даже достаточно простых моделей для описания движения молекул на поверхности в условиях электронного облучения позволяет выявить общие закономерности индуцированного осаждения [98; 99].

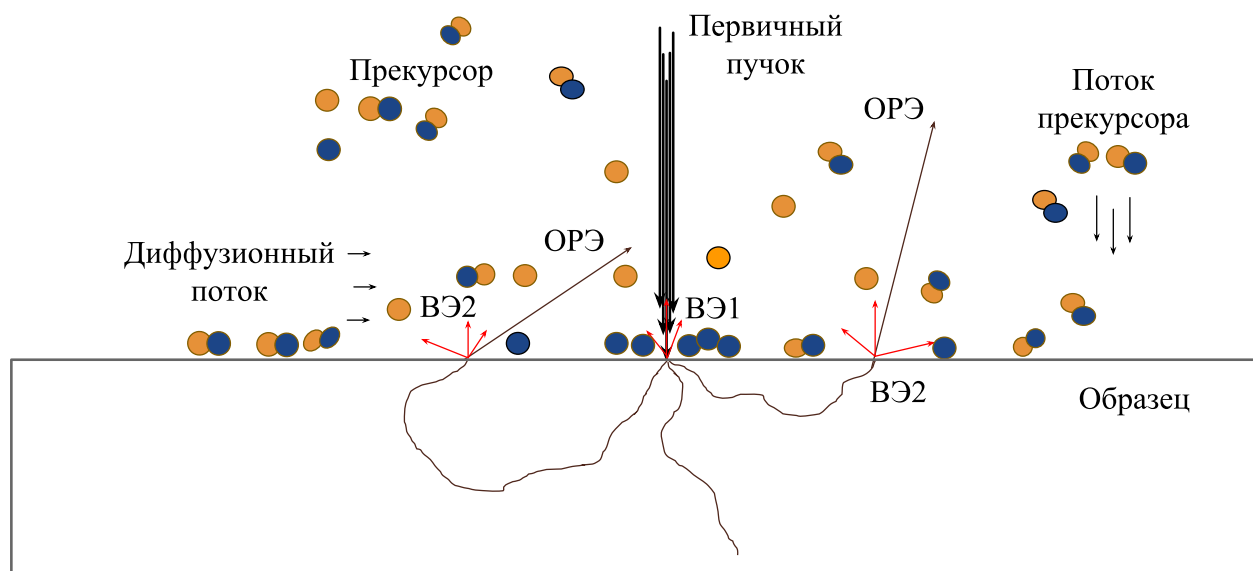


Рисунок 4.1 – Схематическое изображение процессов осаждения, индуцированного электронным пучком

В составе атмосферы остаточных газов вакуумной камеры РЭМ присутствуют углеводороды. Эти углеводороды имеют возможность адсорбироваться и десорбироваться с поверхности образца, а также рабочих поверхностей и элементов вакуумной камеры. Продолжительное нахождение образца в этих усло-

виях приводит к появлению на его поверхности слоя адсорбированных молекул. Предполагается, что они слабо связаны с поверхностью, то есть имеет место физическая адсорбция. Покрытие молекулами углеводов в отсутствие облучения составляет менее одного монослоя [100]. Однако, когда начинается процесс облучения образца ускоренными электронами происходит так называемый «крэкинг». Он представляет собой разрушение длинной полимерной цепи молекулы углеводорода на мелкие фрагменты. Фрагменты более химически активны, чем молекула целиком, поэтому они вступают в химические реакции между собой, а также могут образовывать связи с поверхностью. Происходит процесс полимеризации, в результате которого на поверхности возникает аморфный углеродный осадок. Химически связанные молекулярные фрагменты имеют значительно большую энергию десорбции, чем в первоначальном состоянии. Это приводит к формированию на поверхности углеродной плёнки, которая является стабильной и стойкой к разрушению. Дальнейшее облучение плёнки электронами приводит к «сшиванию» с ней появляющихся молекулярных фрагментов. Процесс продолжается, пока активно облучение и пока в облучаемой области есть углеводороды. Соответственно, плёнка продолжает расти под действием электронной экспозиции, достигая толщины в сотни монослоев.

Помимо прямого потока молекул углеводов в область взаимодействия из атмосферы, также существует поток, связанный с поверхностной диффузией молекул. Соотношение вклада каждого из потоков в формирование осаждаемых структур во многом определяется режимом роста. На Рис. 4.1 схематически изображены основные процессы, приводящие к индуцированному осаждению под действием электронного облучения.

Принято выделять два основных режима осаждения, различающихся соотношением потока молекул прекурсора и потока электронов, производящих их диссоциацию. Первый из этих режимов, режим, ограниченный скоростью реакции, устанавливается, когда поток электронов недостаточно велик для осаждения существенной части прекурсора. Динамика роста структуры при этом определяется скоростью реакций взаимодействия, диссоциации и последующего осаждения. При увеличении тока в какой-то момент возникает ситуация, когда поток электронов становится достаточно велик, чтобы произошло осаждение всех молекул, находящихся в облучаемой области. Начиная с этого момента, дальнейшее увеличение тока не влияет на скорость роста структуры, и скорость

осаждения определяется величиной потока прекурсора. Устанавливается второй из режимов роста - режим, ограниченный переносом массы. Практически значимым является понимание факторов, влияющих на установление того или иного режима осаждения, а также определяющих динамику роста осаждаемых структур в заданном режиме. Обсудим каждый из режимов осаждения более подробно.

4.1.1 Осаждение наностолбиков в режиме, ограниченном скоростью реакций

Исследование процессов поверхностной диффузии удобнее всего осуществлять в режиме, ограниченном скоростью реакции. Продолжительное облучение образца в соответствующих этому режиму условиях приводит к формированию углеродного наностолбика ("nanopillar"). Динамика роста наностолбика зависит от длительности облучения [95], а также материала образца и состояния его поверхности [101].

Углеродные наностолбики представляют собой удобный инструмент для изучения поверхностной диффузии и индуцированного электронным пучком осаждения углеводородов. Исследование динамики роста наностолбиков позволяет проследить влияние различных факторов на процессы переноса вещества и взаимодействия адсорбированных молекул с потоком рассеянных электронов. Кроме того, наностолбики представляют отдельный практический интерес в связи с возможностью их применения в качестве кантилеверов для зондовой микроскопии, а также для модификации поверхности с целью повышения чувствительности солнечных батарей [102] или создания антибактериальных покрытий [103].

Основным источником материала при осаждении наностолбика является поверхностная диффузия. В процессе электронного облучения происходят реакции диссоциации и полимеризации углеводородов, формирующие углеродный осадок. Реакции, происходящие вблизи точки падения первичного пучка, обуславливают рост наностолбика. Однако помимо него при длительной экспозиции также экспериментально наблюдается рост слоя полимера в области, охватыва-

ющей площадь в несколько квадратных микрометров. Появление углеродного осадка на значительном расстоянии от точки падения электронного луча связано с взаимодействием между потоком рассеянных и вторичных электронов и диффузионным потоком углеводородов, направленным к области роста наностолбика.

В работах [94; 104] показано, что наличие поверхностной плёнки на поверхности образца влияет на условия диффузии и, соответственно, на динамику роста острия. Это связано с появлением осаждённого слоя и продуктов диссоциации молекул углеводородов на изначально чистой подложке, которые облегчают захват движущихся вдоль поверхности молекул. В результате происходит ослабление диффузионного потока углеводородов и, как следствие, наблюдается снижение скорости вертикального роста наностолбика вплоть до полного его прекращения. Осаждение молекул на удалении от точки падения первичного пучка может указывать на их взаимодействие с обратнорассеянными электронами. Эксперименты показывают, что скорость роста углеродного острия зависит от атомного номера материала подложки. Её величина больше для подложек с меньшим атомным номером, что согласуется с предположением о влиянии обратного рассеяния электронов. Интенсивность обратного рассеяния растёт с атомным номером материала образца, что означает увеличение потока электронов, выходящего через поверхность вне точки падения первичного пучка. Это ослабляет диффузионный поток углеводородов к области осаждения и замедляет рост наностолбика.

С целью выяснения роли различных типов электронов в формировании углеродного осадка на поверхности была проведена серия экспериментов, для которых в качестве подложек использовались тонкие плёнки аморфного углерода, полученные методом термического вакуумного испарения вместо массивных монокристаллов (Рис. 4.2).

Различие между плёнкой и массивной подложкой можно проследить на схеме, представленной на Рис. 4.3.

Применение тонких плёнок позволяет практически исключить влияние процессов, связанных с обратным рассеянием электронов, так как электроны первичного пучка проходят через образец, почти не совершая соударений. Согласно результатам компьютерного моделирования [105], прохождение падающего пучка через плёнку вызывает вторичную электронную эмиссию с обеих

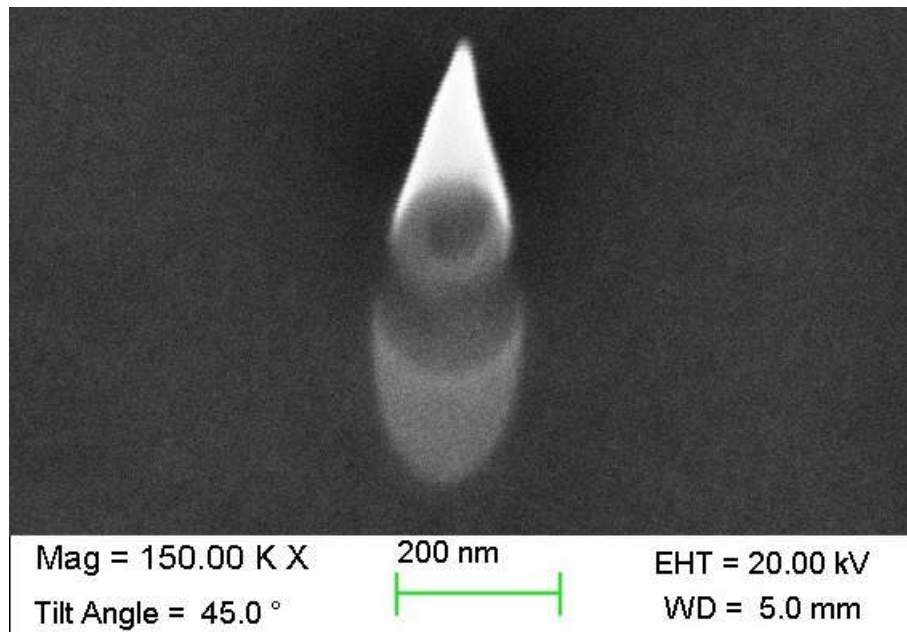


Рисунок 4.2 — Наностолбик на плёнке аморфного углерода толщиной 40нм, полученный методом осаждения, индуцированного электронным пучком с начальной энергией 20кэВ и током 10пА (вид под углом 45°)

сторон плёнки (в области проникновения ПЭ и в области их выхода). Вторичные электроны, генерируемые в этих областях, участвуют в процессах диссоциации и, соответственно, осуществляют индуцированное осаждение углеводородов. В проведённом экспериментальном исследовании [106] нам удалось наблюдать вертикальный рост углеродных структур с обеих сторон плёнки (Рис. 4.4).

Можно утверждать, что осаждение углеводородов на тонких плёнках производится первичными и генерируемыми ими вторичными электронами. Тем не менее, при увеличении тока первичного пучка скорость вертикального роста наностолбика уменьшается. Иллюстрацией может служить сравнение высот углеродных острий, полученных при двух различных значениях тока, представленные на Рис. 4.5 а. Мы предполагаем, что это связано с эмиссией вторичных электронов (SE_1) с вершины и боковой поверхности растущего наностолбика. Поток ВЭ с боковой поверхности обуславливает осаждение и формирует локальное изменение рельефа на некотором удалении от точки падения первичного пучка. Это ослабляет диффузионный поток молекул и задерживает поверхностную диффузию углеводородов к центру наностолбика, уменьшая скорость его роста (Рис. 4.5 б). Ввиду низкой энергии ВЭ практически не проходят через плёнку, поэтому не наблюдается появление аналогичного рельефа с её обратной стороны на удалении относительно оси пучка ПЭ.

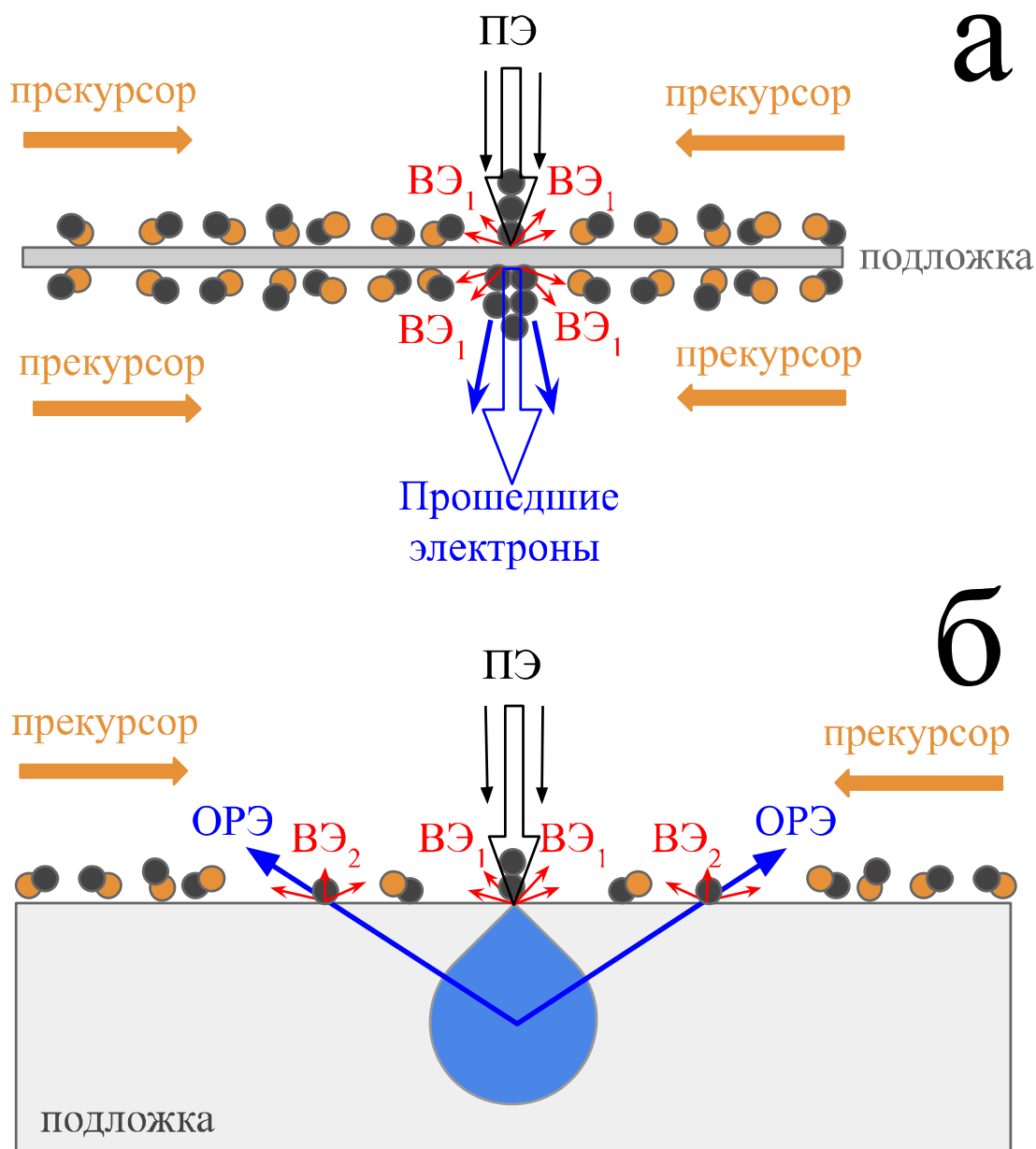


Рисунок 4.3 — Схема эксперимента по индуцированному осаждению наностолбиков: а) на тонкой плёнке; б) на массивной подложке

Увеличение толщины плёнки ведёт к росту тока ОРЭ через поверхность вплоть до значений, соответствующих рассеянию от массивного образца. ОРЭ взаимодействуют с адсорбированными молекулами, а также с молекулами диффузионного потока. Так, на поверхности пиролитического графита рост наностолбиков при облучении пучком электронов с энергией 20кэВ и током 10пА наблюдается рост с большой скоростью в течение нескольких секунд. При более длительном облучении скорость роста уменьшается вплоть до полного прекращения процессов осаждения. Дальнейшее увеличение времени облучения приводит к уменьшению высоты наностолбика, то есть наблюдается его травле-

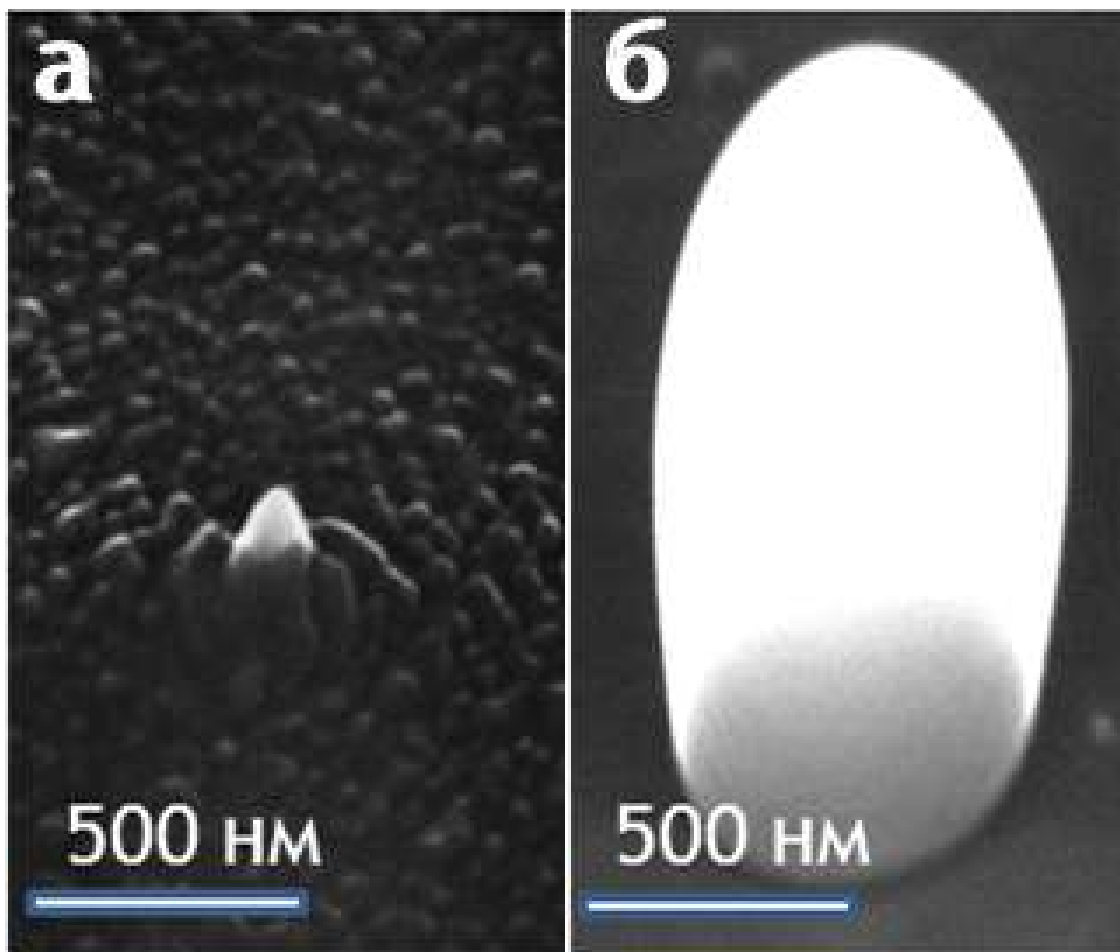


Рисунок 4.4 — Наностолбики, полученные методом индуцированного осаждения с двух сторон плёнки аморфного углерода толщиной 180 нм под действием первичного пучка с энергией электронов 20 кэВ и током 370 пА в течение 320 секунд: а) вид со стороны падения пучка; б) вид с обратной стороны плёнки

ние. На плёнке аморфного углерода толщиной 100 нм воздействие аналогичного электронного пучка вызывало рост углеродного наностолбика на обеих сторонах плёнки. Однако скорость роста была на два-три порядка меньше, чем в случае с пиролитическим графитом [95].

Помимо толщины и материала подложки, а также состава атмосферы остаточных газов, на рост углеродных структур оказывает влияние состояние поверхности образца. Например, нанесение на поверхность полированного алюминия поликристаллической алюминиевой плёнки методом термического распыления приводит к увеличению шероховатости. Скорость роста наноострия при этом уменьшается в несколько раз.

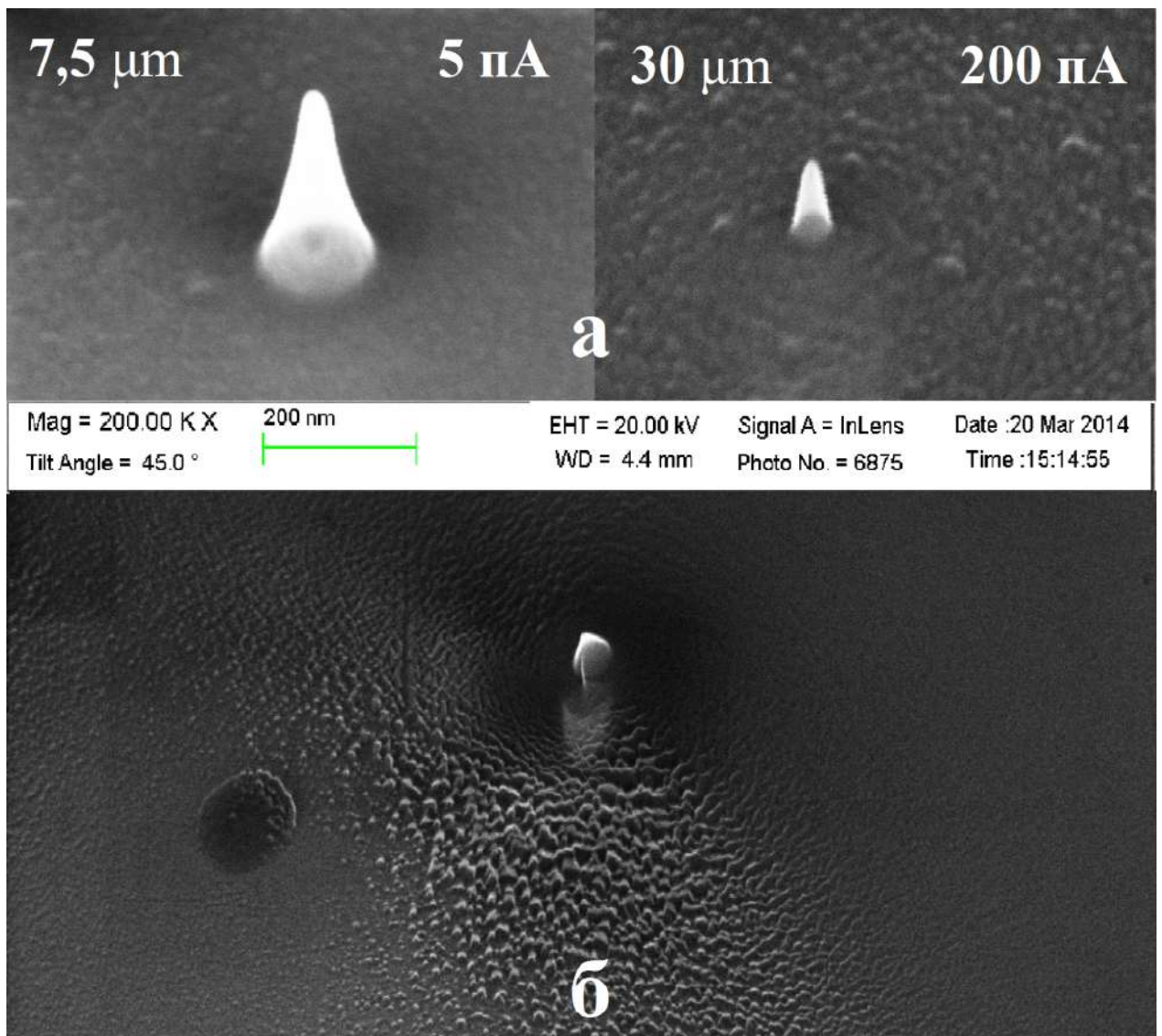


Рисунок 4.5 — Рост наностолбиков на тонкой плёнке аморфного углерода: а) сравнение структур, полученных при разной величине тока ПЭ; б) снимок острия и окружающего микрорельефа, возникающего на тонкой плёнке при облучении пучком со сравнительно большим значением тока

Основным управляемым параметром, определяющим характер и динамику индуцированного осаждения, является ток первичного электронного пучка.

На Рис. 4.6 представлены снимки наностолбиков, полученных для трёх различных величин тока ПЭ при облучении поверхности поликристаллической алюминиевой плёнки, напылённой на массивную подложку кремния. При наблюдении сверху наностолбики представляют собой круглые пятна, яркость точек внутри которых пропорциональна высоте относительно поверхности. Отчётливо видно уменьшение диаметра и яркости пятна, а соответственно, и объёма растущего наностолбика с увеличением тока (Рис. 4.6 а - б), причём для значений

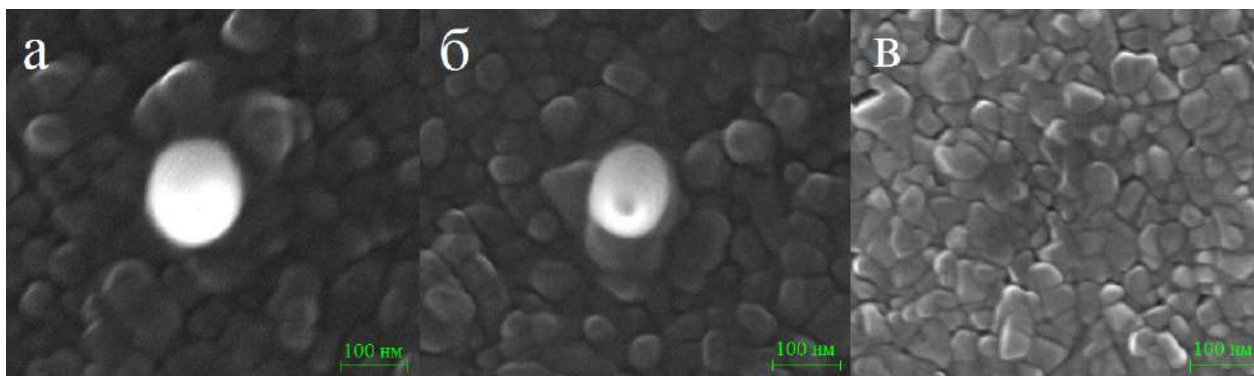


Рисунок 4.6 — Иллюстрация зависимости объёма наностолбика, выращенного методом индуцированного осаждения на массивной подложке кремния с напылённым слоем алюминия пучком электронов с начальной энергией 20кэВ, от тока: а) 100пА, б) 175пА, в) 300пА

тока первичного пучка больше 275 пА (Рис. 4.6 в) формирования наностолбика не наблюдалось вовсе. Увеличение тока приводит к изменению режима осаждения от режима, ограниченного скоростью реакции, к режиму, ограниченному переносом массы, когда осаждение происходит на удалении от точки падения электронного пучка.

Влияние материала и состояния поверхности образца на скорость роста наностолбиков можно объяснить, анализируя длину диффузионного пробега молекулы $\lambda_{\text{диф}}$ прекурсора.

$$\lambda_{\text{диф}} = (D\tau)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{D\tau_{\text{диф}}\tau_{\text{дис}}}{\tau_{\text{диф}} + \tau_{\text{дис}}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.1)$$

где D - коэффициент поверхностной диффузии, $1/\tau = 1/\tau_{\text{диф}} + 1/\tau_{\text{дис}}$ - среднее время жизни молекулы на поверхности, $\tau_{\text{диф}}$ - среднее время нахождения молекулы на поверхности до её десорбции, $\tau_{\text{дис}} = e/(\sigma j)$ - среднее время диссоциации молекулы, σ - сечение диссоциации молекулы, j - плотность тока.

Основания острия достигают молекулы, попавшие в круг радиусом $\lambda_{\text{диф}}$, которые смогут пересечь область выхода ОРЭ и ВЭ. Этому способствует чистота и гладкость подложки, оказывающие положительное влияние на коэффициент поверхностной диффузии D , а также небольшой коэффициент эмиссии и малая плотность первичного тока, определяющие время диссоциации молекул $\tau_{\text{дис}}$.

Плотность тока в точке падения электронного пучка максимальна, поэтому диссоциация молекул прекурсора там наиболее вероятна. Нелетучие продукты

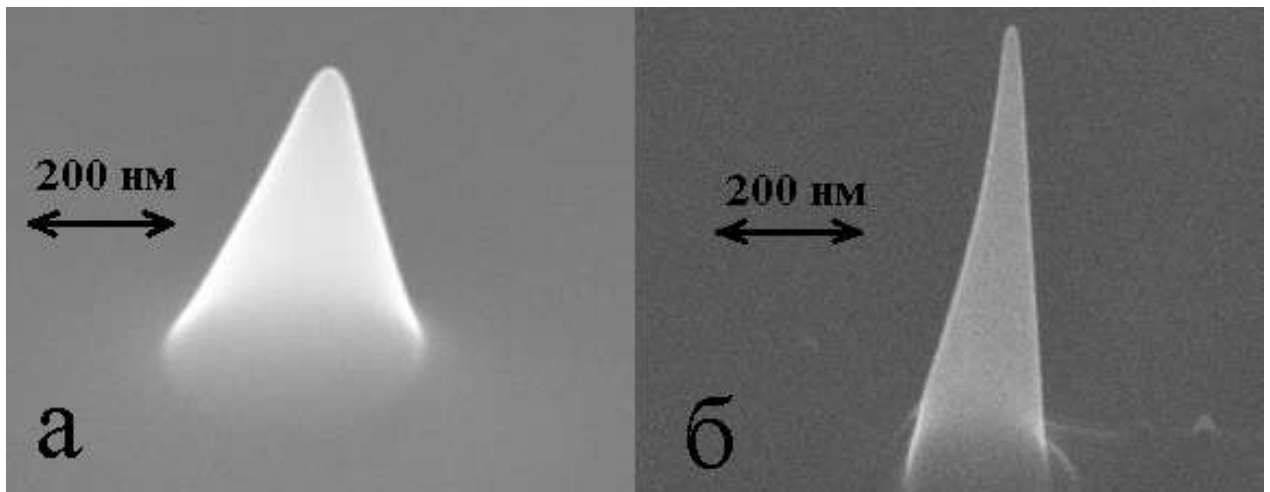


Рисунок 4.7 — Сравнение наностолбиков, полученных на массивном высокоориентированном пиролиитическом графите (HOPG) при облучении пучком электронов с начальной энергией 20кэВ и величиной тока: а) 350пА; б) 10пА

распада молекул в результате взаимодействия с электронами с течением времени формируют в точке падения рельеф, напоминающий по форме столбик. Изменение величины тока падающего электронного пучка меняет не только скорость его вертикального роста, но также форму наностолбика. На Рис.4.7 представлено сравнительное изображение двух наностолбиков, полученных при облучении свежерасколотого пиролиитического графита (HOPG) пучком электронов с начальной энергией 20кэВ и значением тока пучка 350пА (а) и 10пА (б). Выбор подложки связан с атомарной гладкостью поверхности HOPG и, соответственно, позволяет достичь большей величины коэффициента поверхностной диффузии, что, в свою очередь, увеличивает длину диффузионного пробега молекул прекурсора. Также это позволяет исключить влияние рельефа поверхности на процессы индуцированного осаждения.

Из рисунка видно, что при увеличении тока пучка скорость вертикального роста наностолбика уменьшается, в то время, как латеральная составляющая скорости роста увеличивается, то есть происходит увеличения радиуса основания острия. Причиной этого является увеличение вклада вторичных электронов, выбиваемых ОРЭ, в процессы диссоциации молекул на удалении от точки падения. В электронной литографии данное явление носит название эффекта близости. Из работ, посвящённых его изучению [107], известно, что распределение электронной плотности, возникающее при нормальном падении пучка ускоренных электронов, можно представить суммой двух кривых Гаусса. Одна из них описывает распределение плотности тока в падающем первичном пучке, а вто-

рая - в потоке обратнорассеянных электронов, выходящем через поверхность.

$$C_1 \exp \left[- (r/B_1)^2 \right] - \text{первичные электроны,}$$

$$C_2 \exp \left[- (r/B_2)^2 \right] - \text{обратнорассеянные электроны} \quad (4.2)$$

где $B_1 \approx 0.1 - 0.2 \mu m$, $B_2 \approx 1.0 - 1.2 \mu m$, $C_1/C_2 \approx 1.5 - 3$ для первичного электронного пучка с начальной энергией 25кэВ, падающего на подложку кремния.

Из приведённой выше оценки соотношения параметров распределения электронной плотности в первичном и рассеянном потоках можно сделать вывод, что распределение ПЭ имеет существенно большую амплитуду, чем распределение ОРЭ. Также величина тока ПЭ намного быстрее спадает при удалении от точки падения.

В реакциях диссоциации молекул прекурсора принимают участие как ПЭ, так и ОРЭ. Процесс осаждения в центральной области вблизи точки падения электронного пучка осуществляется, главным образом, первичными электронами. Однако, ввиду сравнительно резкого спада соответствующего распределения, по мере удаления от точки падения, вклад тока ОРЭ растёт. В терминах изменения диффузионного потока это означает, что часть молекул прекурсора будет разлагаться при взаимодействии с ОРЭ, не доходя до точки падения первичного пучка. Следовательно, процессы осаждения и роста наностолбика в центре распределения поверхностной плотности электронов, начиная с некоторого значения тока, определяется не числом падающих электронов, а количеством молекул, дошедших до центральной области. Соответствующий режим осаждения называется режимом роста, ограниченного переносом массы. В этом режиме помимо роста наностолбиков возможно формирование другого типа микрорельефа - микроколец.

Таким образом, наблюдение за динамикой индуцированного осаждения углеводородов в режиме, ограниченном скоростью реакции, позволяет выделить факторы, определяющие поверхностную диффузию в условиях облучения сфокусированным пучком ускоренных электронов.

1. Состояние поверхности образца оказывает влияние на величину диффузионного потока, который достигает области облучения. Высокая шероховатость уменьшает коэффициент диффузии, что приводит к сокра-

щению длины диффузии $\lambda_{\text{диф}}$ (4.1) и, соответственно, ограничивает размер области, с которой осуществляется сбор прекурсора.

2. Материал образца задаёт величину и распределение плотности тока, определяющие время диссоциации молекул $\tau_{\text{дис}}$, и, соответственно, длину диффузии.
3. Ток и энергия электронов первичного пучка также существенное влияние на характер индуцированного осаждения. В частности, ток пучка является определяющим параметром для установления режима осаждения, а энергия ПЭ определяет размер области выхода электронов, которая играет исключительно важную роль для осаждения в режиме, ограниченном переносом массы.

Микрокольца, возникающие при длительном осаждении в этом режиме, будут предметом обсуждения в следующем разделе данной работы.

4.1.2 Осаждение микроколец в режиме, ограниченном переносом массы

Индуцированное электронным пучком осаждение в режиме, ограниченном переносом массы, позволяет создавать объекты, называемые микрокольцами. Изменение размеров и формы этих микроколец тесно связано с особенностями рассеяния сфокусированного пучка ускоренных электронов в твёрдом теле, например, с искажением области взаимодействия в неоднородных по химическому составу образцах по сравнению с химически однородными кристаллами. Дальнейшее обсуждение направлено на выявление природы этой взаимосвязи.

Облучение образца сфокусированным электронным лучом формирует поток вторичных и рассеянных электронов в некоторой области вокруг точки падения. Соответствующее пространственное распределение электронной плотности имеет максимум в центре и монотонно уменьшается при удалении от него. Падающие и рассеянные электроны, выходящие через поверхность, могут производить диссоциацию адсорбированных молекул. Сопутствующее облучению уменьшение концентрации молекул приводит к появлению диффузионного потока в направлении облучаемой области. При некоторой величине тока подавляющая часть молекул разлагается, не достигая точки падения первичного пучка. В

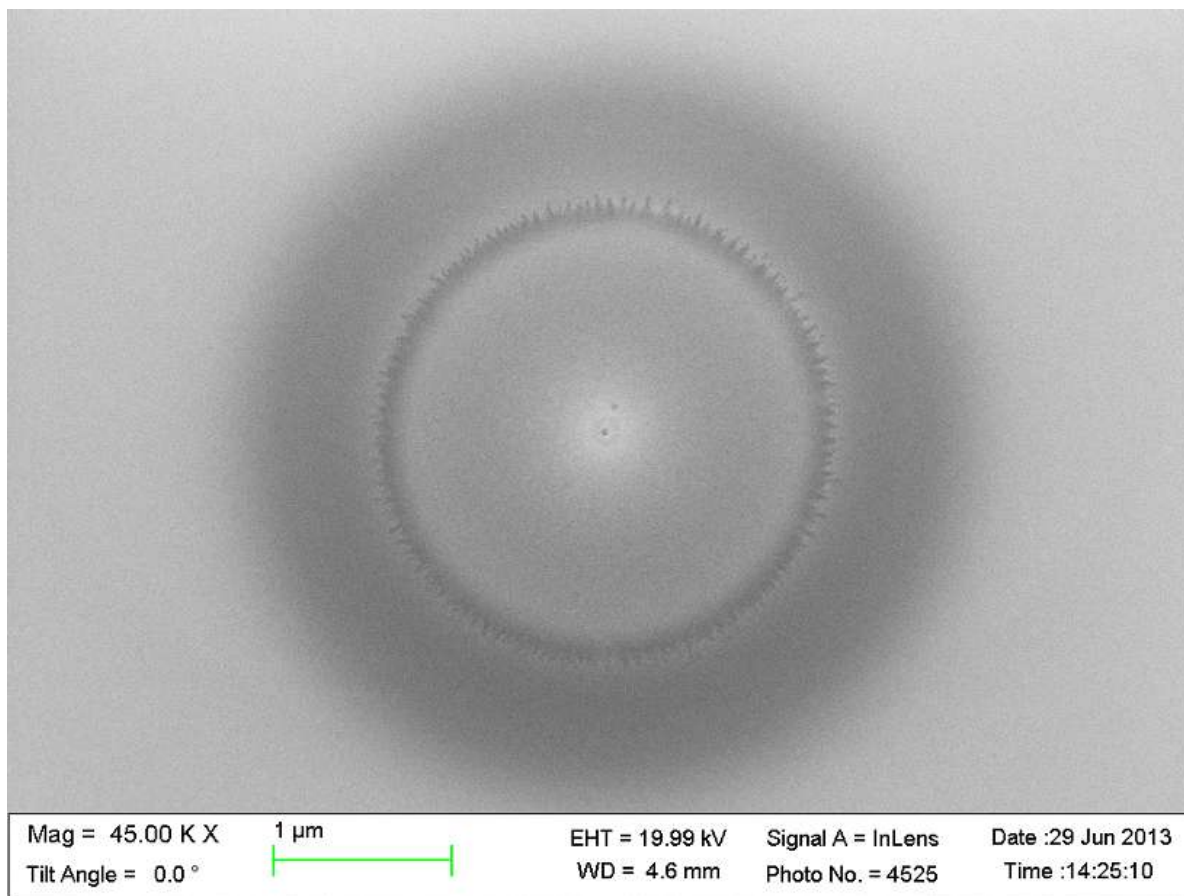


Рисунок 4.8 — Пример углеродного микрокольца, выращенного на подложке арсенида галлия при облучении в течение 15 минут пучком электронов с энергией электронов 20кэВ и величиной тока 385пА

результате устанавливается режим осаждения, ограниченный переносом массы. В этом режиме вблизи точки падения пучка практически не происходит индуцированного осаждения. Распределение электронной плотности при нормальном падении пучка первичных электронов обладает цилиндрической симметрией. При продолжительном облучении на поверхности образца возникает объект, по форме напоминающий вулкан или кольцо.

На Рис. 4.8 представлен пример углеродного кольца, осаждённого на подложке монокристалла арсенида галлия ($GaAs$) при облучении электронным пучком с начальной энергией 20кэВ и током 385пА в течение 15 минут. В качестве прекурсора выступают молекулы углеводородов, содержащиеся в атмосфере остаточных газов вакуумной камеры. Полученное кольцо, как видно из рисунка, является симметричным и имеет достаточно чёткие границы.

Под действием электронного облучения на поверхности одного и того же образца возможно возникновение как наностолбиков, так и микроколец. Усло-

вия установления режима роста задаются пространственным распределением поверхностной плотности тока вторичных и рассеянных электронов. Типичная форма этого распределения имеет вид, представленный на Рис. 4.9.

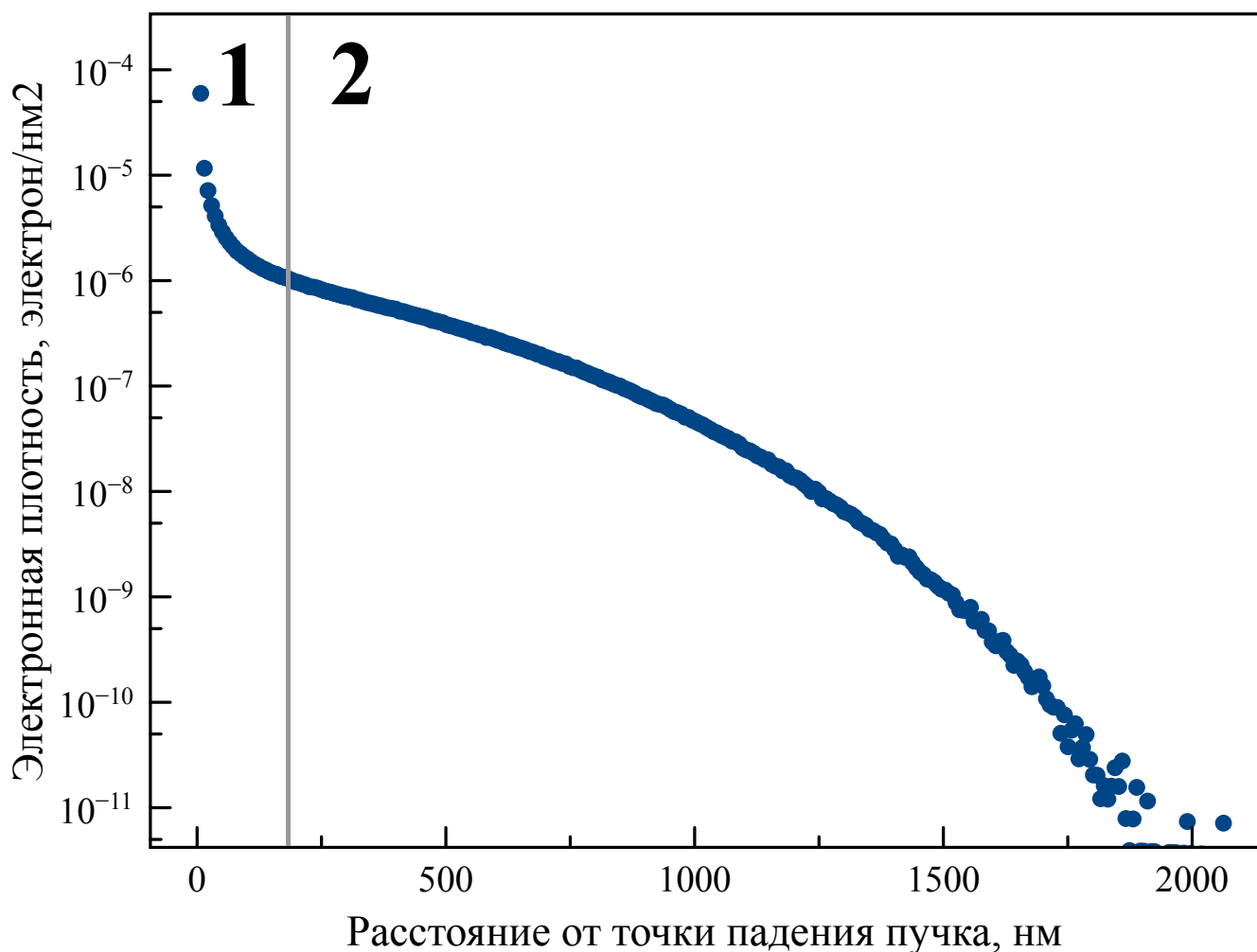


Рисунок 4.9 — Кривая зависимости плотности тока ОРЭ от расстояния до точки падения первичного электронного пучка, полученная моделированием рассеяния 10млн. электронов с энергией 20 кэВ в массивном образце арсенида галлия; область 1 соответствует режиму однократного рассеяния, область 2 - режиму множественного рассеяния, переходящего в электронную диффузию

На кривой зависимости плотности тока от расстояния до точки падения первичного пучка можно условно выделить две области. Первая область располагается вблизи точки падения пучка и представляет из себя резкий спад плотности тока от максимального значения. Основной вклад в распределение на этом участке связан с ОРЭ, возникшими из-за отклонения на угол больше 90 градусов в результате небольшого числа столкновений. Вторая область - это более пологий спад плотности тока, расположенный на некотором удалении от точ-

ки падения. Она, главным образом, формируется за счёт ОРЭ, появившихся в результате многократного рассеяния.

Согласно терминологии, используемой в теории электронной диффузии (Раздел 1.1.2), область 1 соответствует режиму однократного рассеяния, а область 2 - режиму множественного рассеяния, переходящего в электронную диффузию. Из опубликованных работ по моделированию индуцированного осаждения [98; 104] известно, что область 1 играет существенную роль при рассмотрении процессов индуцированного осаждения в режиме, ограниченном скоростью реакций. В этом режиме образуются углеродные структуры, имеющие форму наностолбиков, которые обсуждались выше. Рост углеродных структур типа микролепестков, происходящий в режиме, ограниченном переносом массы, определяется, преимущественно, областью 2. Поведение электронной плотности в этой части распределения связано с внутренними свойствами образца, в частности, формой объёма взаимодействия, и заслуживает более подробного рассмотрения.

Поведение поверхностной плотности тока на удалении от точки падения первичного пучка электронов

Связь между пространственным распределением ОРЭ на поверхности образца и формой объёма взаимодействия в его толще является очевидной с точки зрения теории электронной диффузии. Рассматривая поверхность как секущую плоскость по отношению к объёму взаимодействия, легко понять, что поверхностное распределение плотности тока является частью объёмного (Рис. 1.4). Для того, чтобы определить соотношение между максимальной глубиной проникновения (Z_{max}) и латеральным размером области эмиссии ОРЭ через поверхность (R), а так же глубиной выхода ОРЭ (Z_b) для образцов, различающихся по химическому составу, было произведено компьютерное моделирование рассеяния электронного пучка методом Монте-Карло. Рис.4.10 иллюстрирует положение границ интересующих нас областей проникновения и выхода ОРЭ (траектории вышедших через поверхность электронов обозначены красным цветом). Результаты моделирования представлены в Таблице 1 (значения Z_{max} , Z_b и R определялись для 1% вышедших ОРЭ).

Таблица 1 — Таблица сравнения глубины проникновения (Z_{max} , Z_b) и радиуса выхода ОРЭ (R)

Материал	Z_{max} , нм	Z_b , нм	R , нм	Z_{max}/Z_b	Z_{max}/R
C	5670	2430	4700	2,33	1,21
Si	3820	1650	3090	2,32	1,24
Al	3420	1420	2800	2,41	1,22
Cu	1050	445	830	2,36	1,27
Au	565	240	430	2,35	1,31
Pt	510	212	380	2,41	1,34

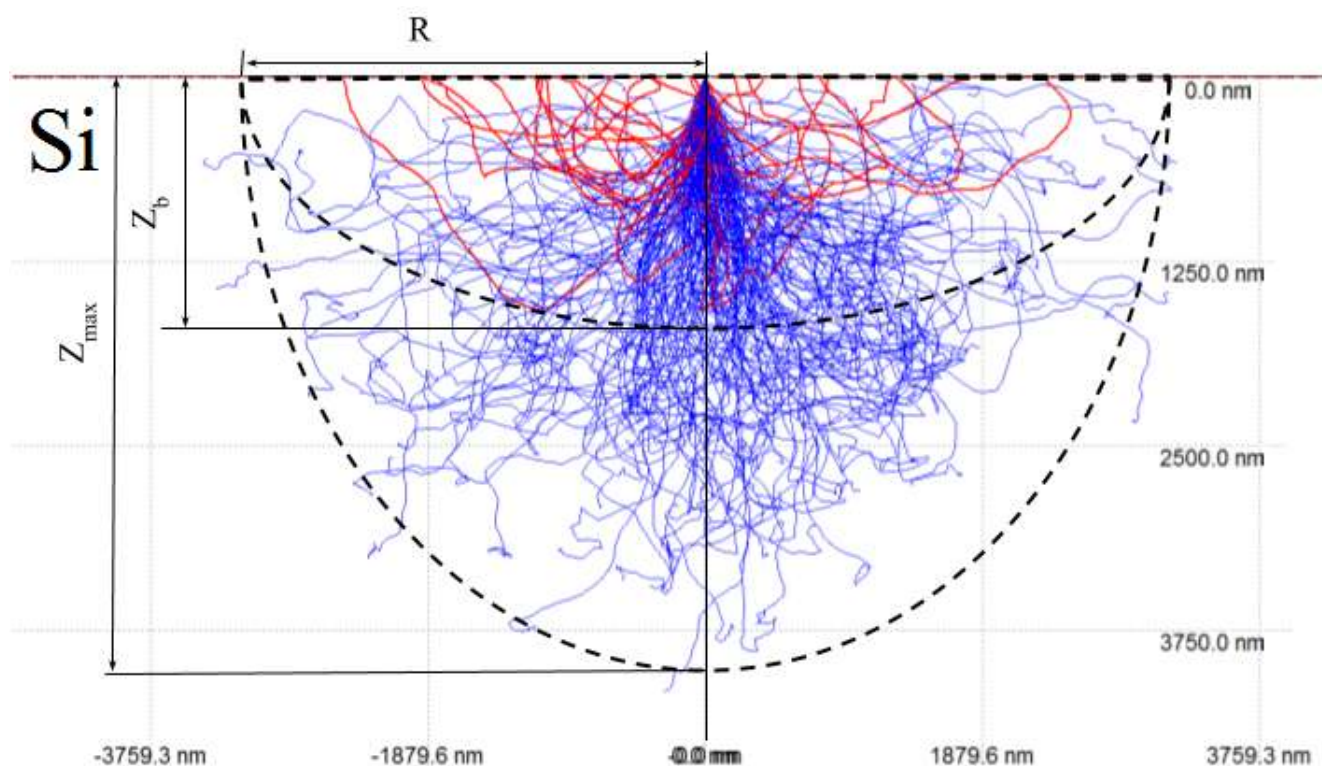


Рисунок 4.10 — Иллюстрация расположения границ областей проникновения и выхода электронов на примере траекторий рассеяния первичного пучка с начальной энергией 20кэВ в кремнии

Из представленных данных можно сделать вывод, что отношения максимальной глубины выхода к глубине выхода ОРЭ Z_{max}/Z_b и к размеру области выхода ОРЭ Z_{max}/R слабо зависят от положения элемента в периодической системе. То есть можно сказать, что форма объёма взаимодействия не зависит от исследуемого материала.

Максимальная глубина проникновения Z_{max} является величиной, характеризующей размер объёма взаимодействия материала, поэтому связь размера

области эмиссии R с глубиной выхода ОРЭ Z_b , а, соответственно и с Z_{max} , даёт нам возможность оценивать размеры объёма взаимодействия через наблюдаемое пространственное распределение ОРЭ. С точки зрения практического использования, задача сводится к определению размеров области выхода ОРЭ.

Известно, что размер области выхода траекторий ОРЭ зависит от ускоряющего напряжения и материала образца. Для того, чтобы оценить R , широко используются полученные в [28] полуэмпирические соотношения. Рассчитанный по формуле (1.4) радиус R_z строго ограничивает область выхода всех ОРЭ через поверхность. В действительности, пространственное распределение ОРЭ не имеет резкой границы и может приближённо описываться кривой Гаусса. Распределение тока I_r обратнорассеянных электронов, эмитируемых с внешней стороны круга радиусом r , отвечает уравнению:

$$I_r = \int_r^\infty 2\pi r j_r dr = 2\pi\sigma^2 j_0 \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right). \quad (4.3)$$

Протяжённость области выхода ОРЭ, как видно из (4.3), характеризуется среднеквадратичным отклонением σ . Связь между этими величинами можно выразить соотношением $R = \gamma\sigma$, где γ является параметром, значение которого выбирается в соответствии с оценками численных коэффициентов в (1.4). Для практического применения в дальнейшем мы будем использовать вместо величины σ радиус круга r_k , отсекающего заданную часть $\alpha = \frac{I_{rk}}{I_0}$ ОРЭ с внешней стороны круга. Данная замена оправдана тем, что радиус r_k растёт пропорционально σ , и нужна для того, чтобы связать размер области выхода ОРЭ с радиусом углеродного микрокольца, формируемого на поверхности образца в результате индуцированного осаждения. Для интересующего нас режима, ограниченного переносом массы, диффузионный поток, направленный к точке падения первичного пучка, намного превышает прямой поток молекул, адсорбирующихся на поверхности из газовой фазы. В результате диссоциации и осаждения молекул прекурсора под действием рассеянных и вторичных электронов по мере продвижения к центру области эмиссии диффузионный поток ослабевает, а объём осаждённого материала, соответственно, увеличивается. На некотором расстоянии r_k от точки падения первичного пучка электронов величина диффузионного потока становится практически равной нулю. Результирующая форма углеродного осадка представляет собой кольцо с радиусом r_k . Размер этого углеродного микрокольца может быть использован для оценки протяжённости области вы-

хода ОРЭ. Остановимся подробнее на измерении диаметра и особенностях его профиля.

Измерение диаметра и скорости вертикального роста углеродных микроколец

Одним из главных объектов, рассматриваемых в рамках данной работы, является углеродное микрокольцо. В связи с этим, возникает проблема измерения диаметра изучаемого микрокольца путём обработки микрофотографий, полученных при помощи РЭМ. Когда мы имеем дело со снимком поверхности, нам доступна лишь карта распределения интенсивности регистрируемого сигнала, выраженная в градациях серого цвета. В этом случае, измерение размеров какого-либо объекта сводится к поиску контрастных областей, отражающих верное, на наш взгляд, положение границ. Эти области, вообще говоря, можно выбрать по-разному.

На Рис. 4.11 представлен снимок углеродного кольца и отмечены возможные варианты выбора его границы. Отметка 1 соответствует начальной стадии осаждения углеводородов и, вообще говоря, может трактоваться как граница области выхода ОРЭ. Область 2 соответствует максимальному перепаду высот, а отметка 3 - отсутствию осаждения вблизи точки падения электронного пучка. Как видно из рисунка, границы 1 и 3 достаточно сильно размыты, в то время, как граница 2 является значительно более резкой. Это вызвано, в первую очередь, различием в механизме формирования их контраста. Из приведённого на изображении снимка с атомно-силового микроскопа можно сделать вывод о том, что изменение рельефа вблизи точек 1 и 3 несущественно, поэтому возможность различить связана с контрастом материалов в РЭМ. В то же время, существенно более серьёзное изменение морфологии в области 2 приводит к появлению топологического контраста. Учитывая, что для лёгких веществ, близких по атомному номеру к углероду, контраст материалов проявляется хуже, измерение характерного размера при помощи особенности морфологии кажется более предпочтительным. Таким образом, мы остановили свой выбор опорной границы на области 2.

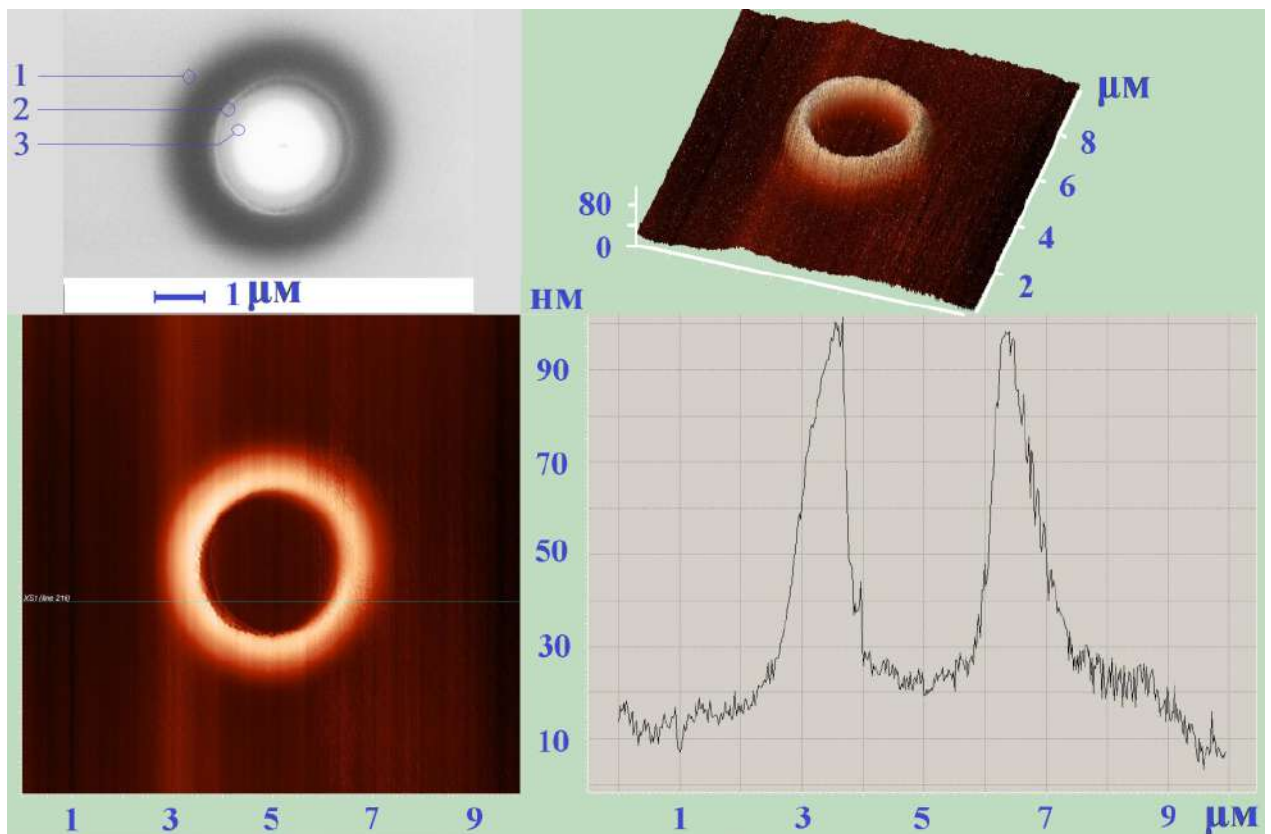


Рисунок 4.11 — Экспериментально полученное при облучении первичным пучком с энергией 20 кэВ на GaAs углеродное кольцо. Снимки РЭМ и АСМ

Чтобы связать данные, получаемые в ходе обработки микрофотографий РЭМ с элементами реальных углеродных структур, рассмотрим поперечное сечение снимка на Рис. 4.11. Интересующая нас область представляет собой некоторый асимметричный пик, с резким подъёмом и пологим спадом, если рассматривать относительно центра кольца. Вершина этого пика проявляется наиболее яркой областью изображения в РЭМ, а его основание со стороны центра - наиболее тёмной. С одной стороны, при некоторых экспериментальных условиях пик может не обладать ярко выраженной острой вершиной, а соответствующая яркая область на снимке размывается; с другой стороны, основание пика всегда достаточно резко выделяется. Поэтому измеряемая нами граница углеродной структуры, которая позволяет судить о размерах полученных микроколец, составляется из точек, отвечающих основанию пика профиля кольца.

На практике процедура поиска границы углеродного кольца сводится к изучению распределения яркости, построение которой может осуществляется при помощи встроенного инструмента программного обеспечения *Smart SEM*, поставляемого вместе с микроскопом. Пример его применения представлен на Рис. 4.12.

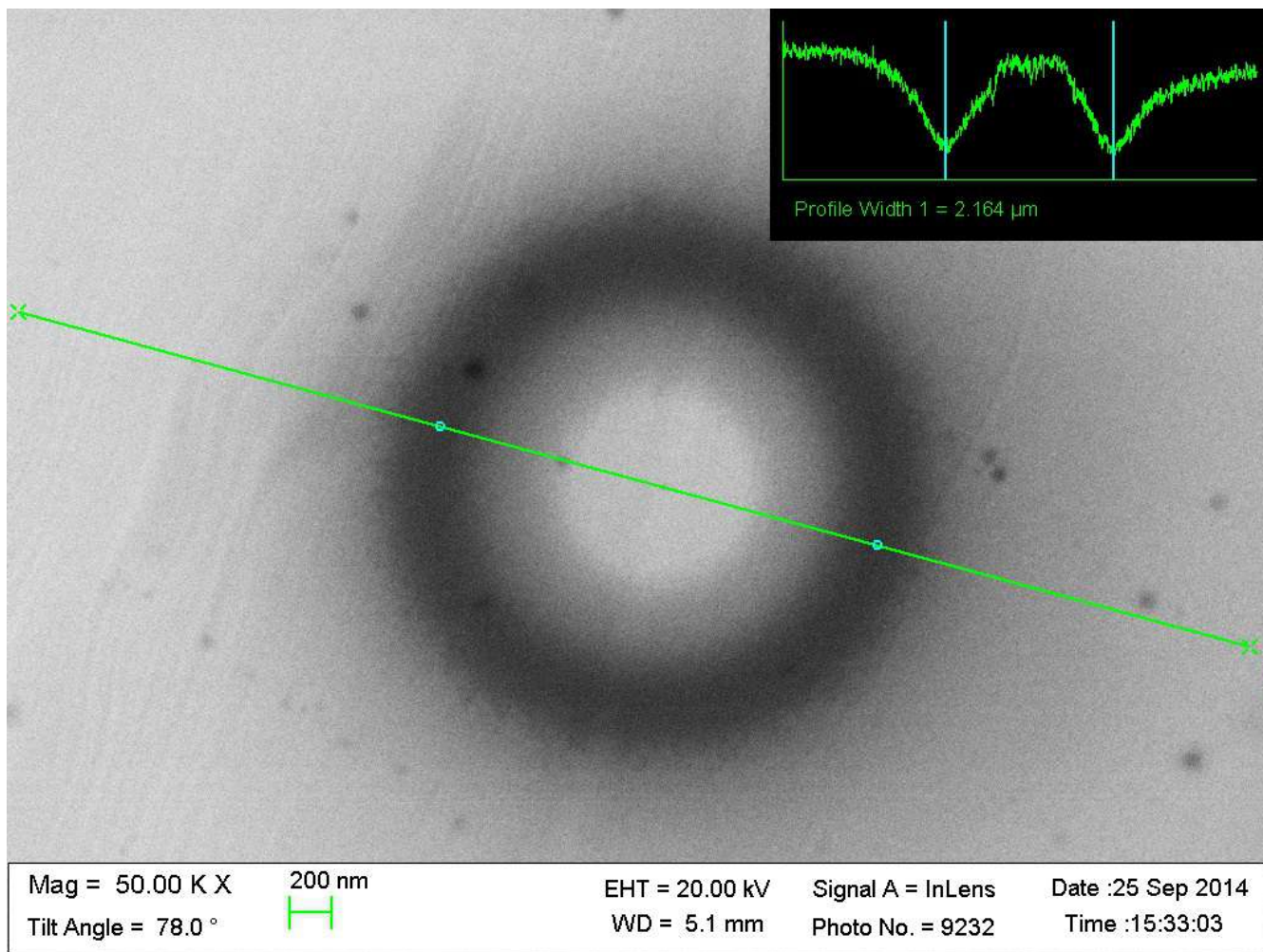


Рисунок 4.12 — Измерение диаметра углеродного кольца при помощи анализа распределения яркости изображения в РЭМ

Более удобным способом обработки является использование средств, позволяющих рассчитать усреднённое распределение яркости, например небольшой программный продукт *RadialScan*. Эта программа производит разбиение изображения на систему концентрических колец с шагом в один пиксель. Далее производится вычисление среднего значения яркости пикселя по каждому из этих колец и строится кривая распределения интенсивности (Рис. 4.13). Применение *RadialScan* позволяет избежать ошибки при определении размера кольца, вызванной асимметрией его формы или присутствием особенностей рельефа, например, пылинок или микротрещин, характерных для тонких плёнок золота.

При изучении индуцированного осаждения углеводородов в режиме, ограниченном переносом массы, возникает вопрос о возможной зависимости размеров результирующей структуры от времени воздействия электронного пучка. Площадь, с которой происходит диффузия молекул, существенно раз превышает

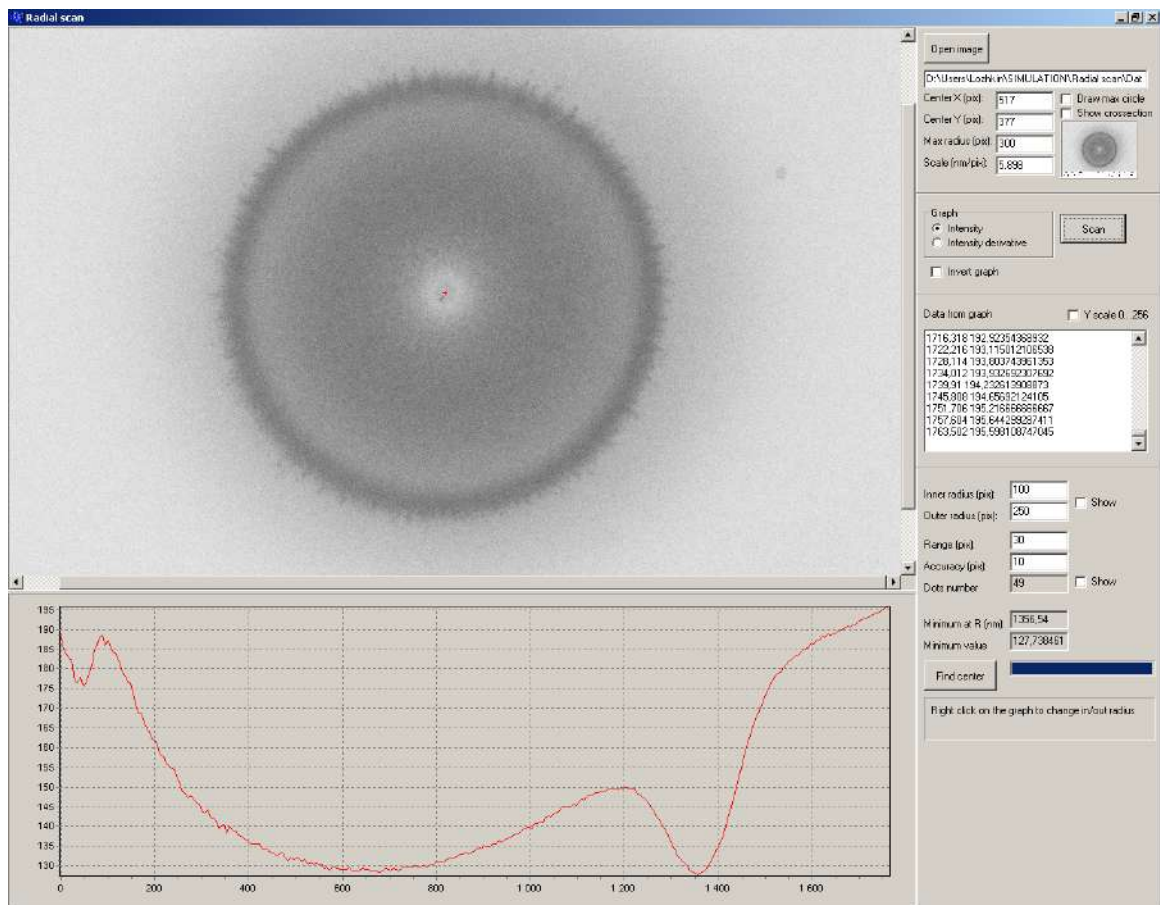


Рисунок 4.13 — Измерение диаметра углеродного кольца путём анализа распределения яркости изображения при помощи программы RadialScan

ет площадь области выхода ОРЭ. Это утверждение основано на соотношении между длиной пробега молекулы в адсорбированном состоянии, $\lambda_{\text{диф}}$, и радиусом наблюдаемых экспериментально углеродных микроколец, r_k : $\lambda_{\text{диф}} \gg r_k$. В таком случае кажется целесообразным предположить, что диффузионный поток также является динамически равновесным. Это означает, что скорость вертикального роста микроколец должна быть постоянна во времени.

Экспериментальное исследование осаждения на поверхности арсенида галлия $GaAs$ при помощи атомно-силового микроскопа даёт почти линейную зависимость высоты кольца от времени экспозиции. В то же время, размер кольца меняется слабо (менее 15% при увеличении высоты в 3 раза). Данные измерений представлены в Таблице 2.

Линейная зависимость высоты микрокольца от времени экспонирования образца электронами позволяет говорить о том, что вблизи точки падения электронного пучка устанавливается квазистационарный режим роста углеродной структуры. Другими словами, вблизи облучаемой области поток осаждаемого

Таблица 2 — Таблица зависимости размеров микрокольца от времени осаждения

Время облучения, мин.	Высота кольца (± 1), нм	Радиус кольца (± 20), нм
20	06	804
40	10	835
60	15	953

прекурсора находится в динамическом равновесии с потоком диссоциирующих молекулы электронов.

В следующем разделе более детально обсудим процессы, связанные с индуцированным электронами осаждением прекурсора.

Модель индуцированного осаждения диффузионного потока в условиях облучения электронами

Для описания процессов индуцированного электронами осаждения прекурсора используем уравнение для скорости осаждения, основанное на законе сохранения массы:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = s \left(1 - \frac{n}{n_0} \right) J_{\text{Газ}} + J_{\text{диф}} - \frac{n}{\tau_{\text{диф}}} - \frac{n}{\tau_{\text{дис}}}, \quad (4.4)$$

где n - плотность (концентрация) адсорбированных молекул, s - коэффициент прилипания, n_0 - величина, обратная площади, занимаемой молекулой, $J_{\text{Газ}}$ - поток молекул, адсорбирующихся на поверхности из газовой фазы, $J_{\text{диф}}$ - поток молекул, доставляемых поверхностной диффузией на единицу площади поверхности в единицу времени. Член в скобках связан с ограниченной областью поверхности, доступной для Ленгмюровской адсорбции.

Аналитическое решение уравнения диффузии (4.4) для случая однородного по интенсивности облучения области в форме круга радиуса R с граничными условиями

$$n(r \rightarrow \infty) = n_{\infty}; n(r = R) = n_R; \frac{dn_1}{dr}(r = R) = \frac{dn_2}{dr}(r = R); n_2(r = 0) = 0, \quad (4.5)$$

где n_1 и n_2 - концентрация молекул снаружи ($r \geq R$) и внутри ($r \leq R$) облучаемой области соответственно, было получено Мюллером (Müller) [108].

На основании этого решения значение концентрации на границе облучаемой области n_R может быть представлено, как

$$n_R \approx n_\infty \frac{1}{1 + (\lambda_{\text{дис}}/\lambda)\alpha}, \quad (4.6)$$

где $\alpha = \frac{K_0(R/\lambda) I_1(R/\lambda_{\text{дис}})}{K_1(R/\lambda) I_0(R/\lambda_{\text{дис}})}$, R - положение внешней границы облучаемой области, $\lambda = \lambda_{\text{диф}} = (D\tau)^{1/2}$ - длина диффузионного пробега молекулы прекурсора, $\lambda_{\text{дис}} = (D\tau_{\text{дис}})^{1/2}$ - длина пробега молекулы в облучаемой области, а $I_0(x), I_1(x)$ и $K_0(x), K_1(x)$ - модифицированные функции Бесселя первого и второго порядка соответственно.

Величина n_R определяет форму распределения концентрации прекурсора $n(r)$ вблизи границы облучаемой области, которая описывается уравнением

$$n(r) \approx n_R \frac{I_0(r/\lambda_{\text{дис}})}{I_0(R/\lambda_{\text{дис}})} \quad (4.7)$$

и имеет вид, представленный на Рис. 4.14

В случае более сложного распределения плотности тока внутри облучаемой области, например, имеющего форму кривой Гаусса, значение концентрации n_R в разных точках будет меняться. Для того, чтобы описать поведение $n(r)$, можно произвести численный расчёт величины n_R для точек, находящихся на разных расстояниях от центра распределения электронов согласно формуле (4.6). При проведении расчёта длина диффузионного пробега $\lambda_{\text{диф}} = 10\mu\text{м}$, а также радиус $R = 2.429\mu\text{м}$ (соответствует радиусу микрокольца, экспериментально полученному при облучении массивного кремния пучком электронов с энергией 20кэВ и током 385пА) имеют фиксированные значения. Изменение величины $\tau_{\text{дис}}$ и соответствующей $\lambda_{\text{дис}}$ с расстоянием до точки падения пучка связаны с плотностью тока $j(r)$, которая может быть взята, например, из результатов компьютерного моделирования методом Монте-Карло. Результат расчёта изменения концентрации $n(r)$ в условиях, соответствующих облучению массивного кремния пучком электронов с начальной энергией 20кэВ и током 385пА, представлен на Рис. 4.15 а.

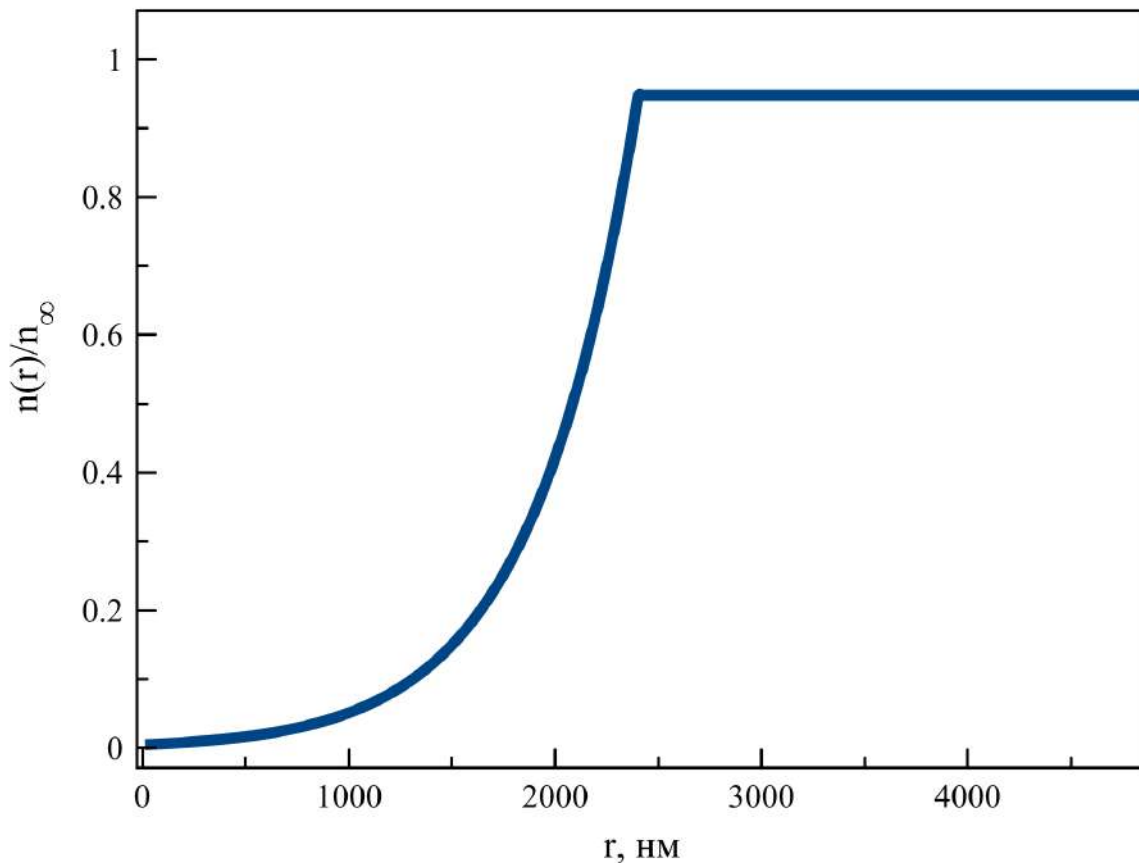


Рисунок 4.14 — Кривая распределения концентрации прекурсора для равномерной засветки области радиусом $R = 2.429 \mu\text{ м}$

Зная поведение концентрации прекурсора в области облучения электронами и распределение плотности потока электронов, мы можем оценить результирующий профиль углеродного микрокольца, последовательно перемножая значение концентрации и плотности тока в соответствующей точке. Полученный профиль представляет собой кривую скорости осаждения в зависимости от расстояния до точки падения первичного электронного пучка. Процесс индуцированного осаждения в режиме, ограниченном переносом массы, при котором происходит образование микроколец, считается квазистационарным, поэтому можно считать, что кривая скорости осаждения подобна профилю образующегося на облучаемой поверхности микрокольца. Рис. 4.15 б иллюстрирует процесс получения профиля микрокольца. Высота микрокольца, очевидно, определяется длительностью осаждения, поэтому для наглядности сравнения высота пика расчётной кривой нормирована на среднюю высоту экспериментально полученного микрокольца.

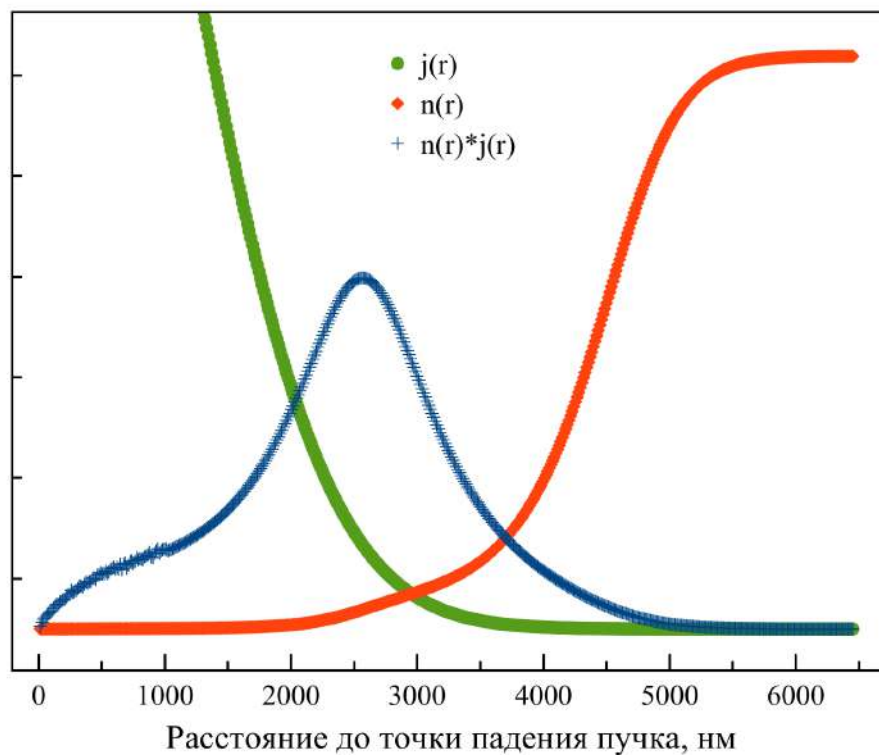
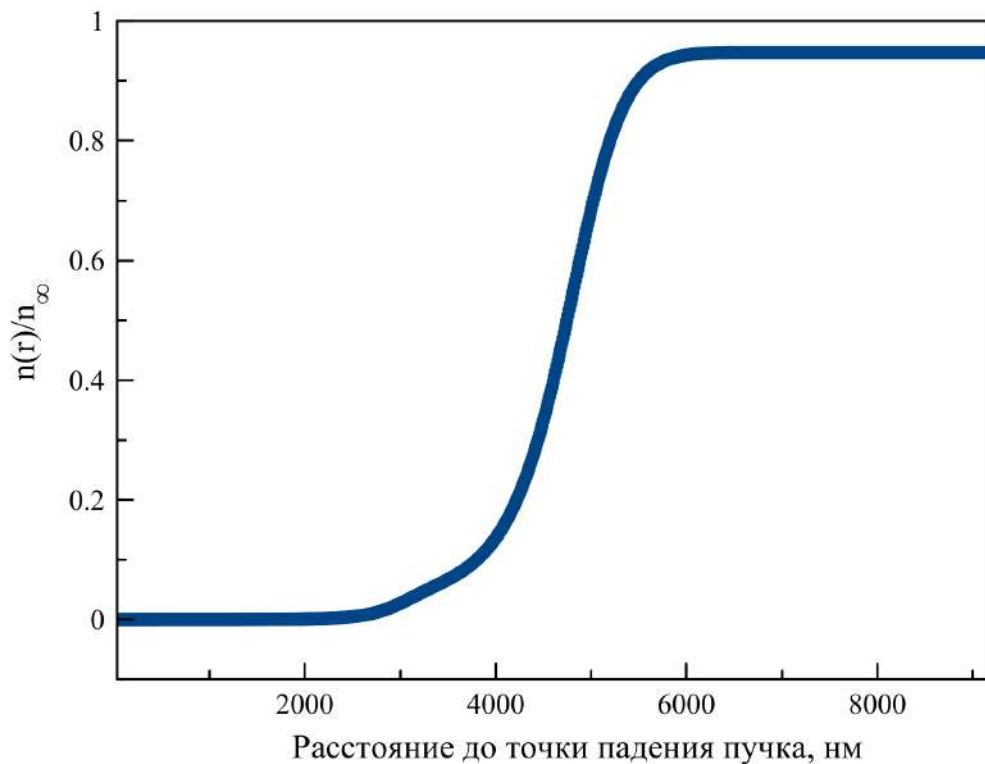


Рисунок 4.15 — а) Кривая распределения концентрации прекурсора на поверхности кремния при облучении пучком электронов с энергией 20кэВ; б) Кривые распределения концентрации прекурсора, плотности тока обратнорассеянных электронов и скорости осаждения в зависимости от расстояния до точки падения электронного пучка

Сравнение рассчитанной на основе модели диффузии и гауссова распределения ОРЭ кривой с профилем микрокольца, экспериментально измеренного методом атомно-силовой микроскопии, представлено на Рис. 4.16. На пред-

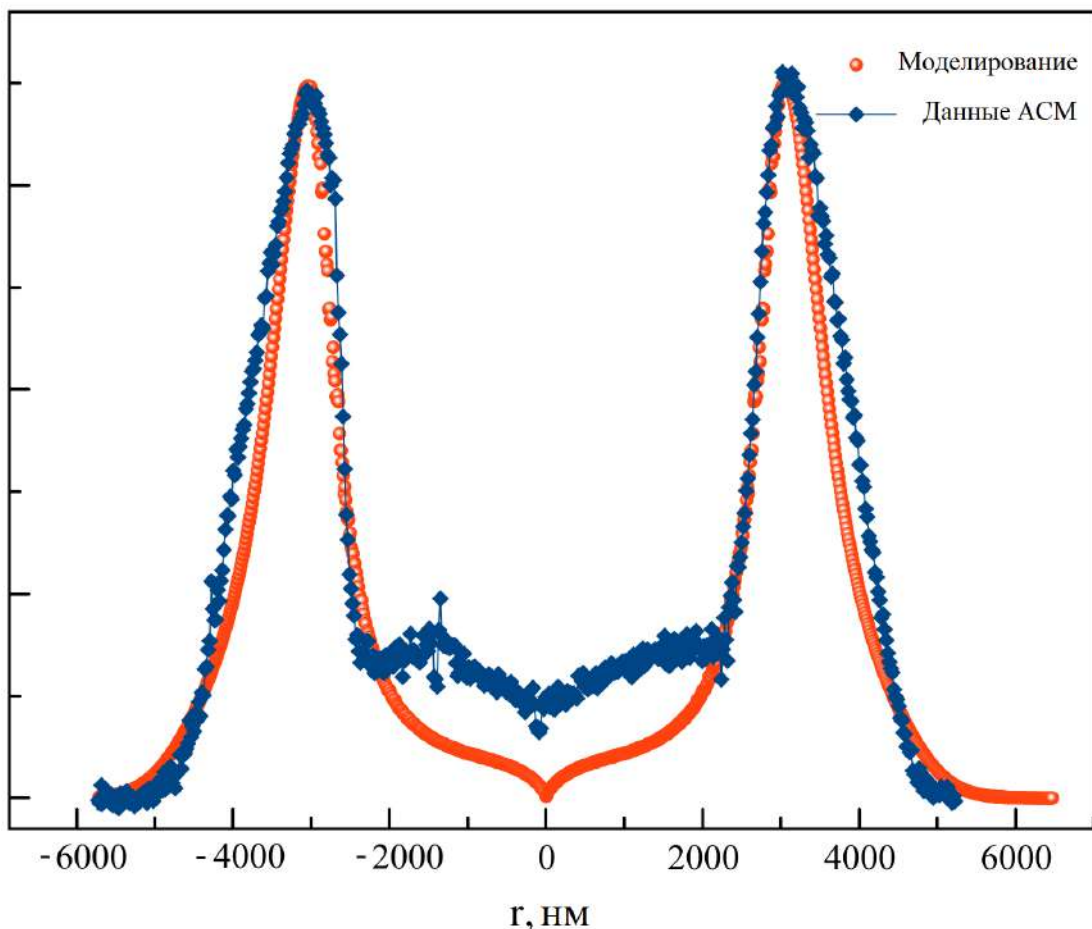


Рисунок 4.16 — Кривая формы осадка на поверхности кремния при осаждении пучком электронов с энергией 20кэВ и током 385пА

ставленном рисунке можно выделить три главные области: растущая к центру внешняя стенка микрокольца, спадающая в сторону центра внутренняя стенка и центральная область внутри микрокольца.

Спады внутренней стенки для экспериментальной и расчётной кривых прекрасно согласуются между собой, соответствие кривых для внешней стенки можно назвать достаточно хорошим. Причиной расхождения могут служить недостаточная точность применяемой модели диффузии, а также отклонение кривой распределения плотности тока ОРЭ от гауссовой формы, связанное с вкладом вторичных электронов, которые могут принимать участие в диссоциации молекул прекурсора, но в рамках данной модели не учитываются. В центральной части микрокольца можно говорить лишь о качественном согласовании модели и эксперимента. Главной причиной этого является отсутствие учёта

начальной стадии осаждения в результирующий профиль. Также вполне вероятной кажется возможность участия в процессе осаждения молекул с разной длиной углеродной цепи. В дальнейшем этот вопрос будет обсуждаться более подробно. Таким образом, можно сделать вывод о достаточно хорошей степени соответствия между описанной моделью индуцированного электронным пучком осаждения углеводородов с учётом поверхностной диффузии.

Анализ состава атмосферы остаточных газов для определения углеводородов, участвующих в формировании микроколец

Задача идентификации молекул, приводящих к появлению углеродного слоя на поверхности образцов, возникла более полувека назад вместе с появлением первых электронных микроскопов и до сих пор является актуальной. Интерес к этой проблеме изначально был связан с проблемой постепенного ухудшения разрешения снимков при длительном наблюдении одной и той же области поверхности. Предположение об органической природе возникающего на поверхности депозита возникло достаточно давно [109; 110]. Также была указана его аморфная структура и преимущественно углеродный химический состав. В результате дальнейшего изучения был предложен механизм формирования аморфного углеродного осадка путём диссоциации молекул углеводородов с их последующей полимеризацией на облучаемой поверхности [16].

Анализ состава остаточных газов в камере образцов используемого в данной работе электронного микроскопа посредством метода вторичной ионной спектроскопии подтверждает наличие в ней углеводородов. Масс-спектр атмосферы остаточных газов, представленный на Рис. 4.17, получен при помощи квадрупольного масс-спектрометра *Hidden Analytical HAL 7 RC* для времени накопления 200 мс с шагом 0.2 а.е.м. Спектр имеет пилообразную форму, подразумевающую присутствие n -алканов с молекулярными массами M , разделёнными 14 атомными единицами массы. Высота пика падает с увеличением номера N атомов углерода в цепи для $N \leq 10$, а потом выходит на насыщение. Похожее поведение наблюдалось авторами [100] для присутствия углеводородов в слегка загрязнённой сверхвысоковакуумной камере.

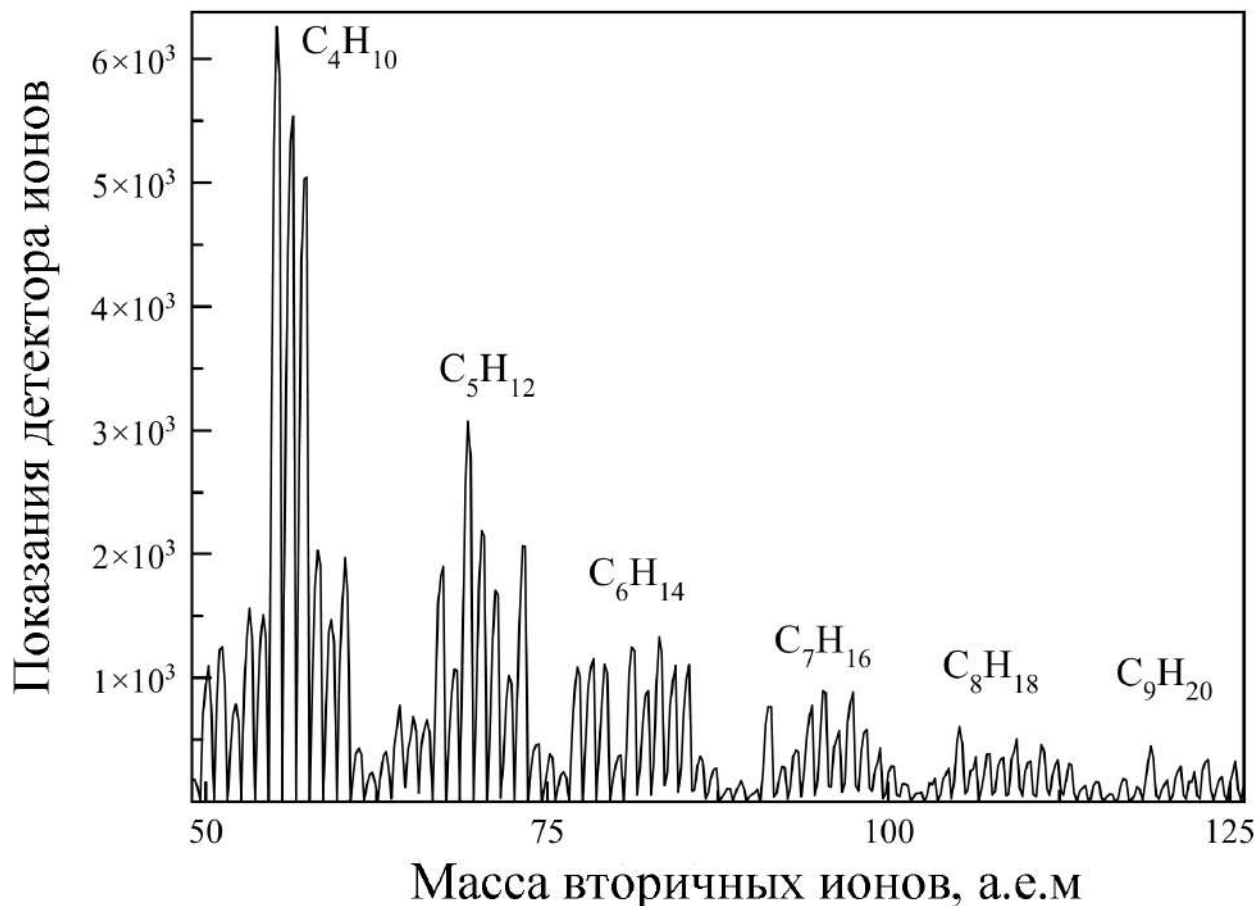


Рисунок 4.17 — Масс-спектр остаточных газов в камере образцов РЭМ, который демонстрирует присутствие углеводородов в составе атмосферы

Молекулы прибывают со скоростью $J_{\text{газ}}$ (молекул/см²с) и возвращаются обратно в вакуум по прошествии среднего времени $\tau_{\text{диф}}$ в физически адсорбированном состоянии или диссоциируют и прилипают к поверхности в течение времени $\tau_{\text{дис}}$.

Концентрация насыщения n_{∞} из уравнения (4.4) может быть рассчитана из условия равновесия на необлучаемой поверхности, когда отсутствуют диссоциация и, следовательно, диффузия молекул. В этом случае, полагая $s = 1$ и отбрасывая соответствующие члены в уравнении (4.4), получаем

$$n_{\infty} = J_{\text{газ}} \left(\frac{J_{\text{газ}}}{n_0} + \frac{1}{\tau_{\text{диф}}} \right)^{-1}. \quad (4.8)$$

Из уравнения Аррениуса:

$$D = D_0 \exp(-E_{\text{диф}}/RT), \quad \tau_{\text{диф}} = \tau_0 \exp(E_{\text{дес}}/RT), \quad (4.9)$$

где $E_{\text{диф}}$ и $E_{\text{дес}}$ - энергии активации диффузии и десорбции, соответственно, R - универсальная газовая постоянная, а T - температура. И $E_{\text{диф}}$, и $E_{\text{дес}}$ увеличиваются с ростом N . Их отношение $\beta = E_{\text{диф}}/E_{\text{дес}}$, согласно результатам [111], составляет приблизительно 0.3 для n -алканов на $Ru(001)$. Авторами [111] так же показано, что значение коэффициента D_0 практически не зависит от N . Введя обозначения $D = b\tau_{\text{диф}}^{-\beta}$ и $b = D_0\tau_0^{-\beta} \approx const$, можно записать произведение Dn_{∞} как функцию $\tau_{\text{диф}}$:

$$Dn_{\infty} \equiv F(\tau_{\text{диф}}) = \frac{b\tau_{\text{диф}}^{-\beta} J_{\text{Газ}}}{J_{\text{Газ}}/n_0 + \tau_{\text{диф}}^{-1}} \quad (4.10)$$

Функция $F(\tau_{\text{диф}})$ (4.10) имеет максимальное значение при

$$\tau_{\text{диф}} = \frac{n_0}{J_{\text{Газ}}} \frac{1 - \beta}{\beta}. \quad (4.11)$$

Максимум $F(\tau_{\text{диф}})$ соответствует молекулам, играющим главную роль в процессах индуцированного осаждения, наблюдаемых в эксперименте.

Сравнивая полный ток вторичных ионов, соответствующий каждому из n -алканов, с токами, полученными для ионизированной воды и молекул азота, мы оценили парциальное давление для молекул с массой $M \approx 130$ а.е.м приблизительно как $3 * 10^{-9}$ Торр. В соответствии с классической кинетической теорией газов, это значение соответствует потоку $J_{\text{Газ}} \approx 5 * 10^{11}$ молекул/см²с при комнатной температуре. Полагая $n_0 = 2 * 10^{14}$ см⁻² и $\beta = 0.3$ в уравнении (4.11), мы получаем следующую оценку для времени пребывания молекулы в адсорбированном состоянии, играющего ключевую роль в процесса индуцированного осаждения:

$$\tau_{\text{диф}} = \frac{0.43n_0}{J_{\text{Газ}}} \approx 9 * 10^2 \text{с}. \quad (4.12)$$

Согласно исследованиям [112], величина τ_0 для больших молекул может быть значительно меньше типичного значения 10^{-13} с и, предположительно, находится в диапазоне от 10^{-15} до 10^{-16} с. На Рис. 4.18 отражена зависимость $\tau_{\text{диф}}$ от длины углеродной цепи N . При построении графика использовались значения энергии активации десорбции для графита [100] и золота [112] с τ_0 в диапазоне от 10^{-14} до 10^{-15} с. Пересечение кривых для графита и золота с го-

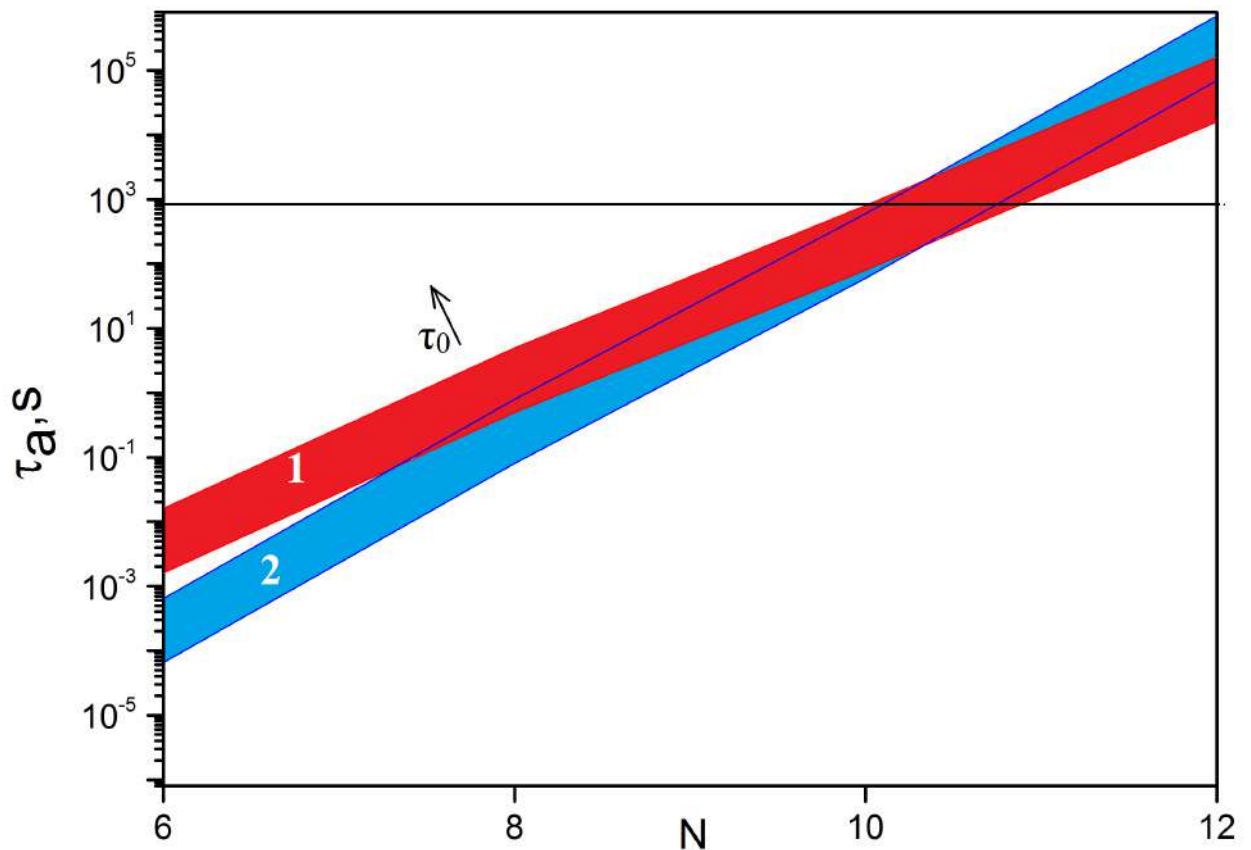


Рисунок 4.18 — График зависимости времени нахождения молекулы в адсорбированном состоянии от длины углеродной цепи для подложек пирографита(1) и золота(2)

горизонтальной линией $\tau_{\text{диф}} = 9 * 10^2$ с случается при $N \approx 10$, что указывает на главенствующую роль n -декана в формировании осаждаемого углеродного слоя.

Результат оценки, полученной нами, согласуется с выводами авторов [100] о ключевой роли n -нонана ($N = 9$) в индуцированном ультрафиолетом осаждении углеводородов на поверхности линз в сверхвысоковакуумных условиях. Небольшое отличие от оценки, полученной нами, может быть вызвано тем, что авторы использовали значение $\tau_0 = 10^{-13}$ с в своих расчётах. Уменьшение τ_0 делает длинные молекулы более вероятным кандидатом, как получилось в нашем случае.

Таким образом, можно утверждать, что основной вклад в формирование углеродного осадка на поверхности, облучаемой пучком ускоренных электронов, дают углеводородные соединения с длиной углеродной цепи $N = 9 - 10$.

Зависимость формы углеродного осадка от свойств образца

Как отмечалось выше, осаждение в режиме, ограниченном переносом массы, характеризуется некоторым радиусом r_k окружности, отсекающей внешнюю часть плотности тока ОРЭ j_{rk} , достаточную для диссоциации всех молекул диффузионного потока, направленного к области облучения.

На Рис. 4.19 а представлен результат моделирования рассеяния электронного пучка с энергией 20кэВ в массивном образце из платины Pt , а на Рис. 4.19 б - одно из углеродных микроколец, полученных на поверхности платиновой диафрагмы под действием облучения пучком электронов при ускоряющем напряжении 20кВ в течение 7 минут. Средний диаметр колец в данном эксперименте составил (718 ± 14) нм, а соответствующий радиус $r_k(Pt) \approx 369$ нм.

Произведя суммирование электронной плотности во внешней области, отсекаемой кольцом радиуса $r_k(Pt)$ (закрашенная цветом область Рис. 4.19 а), мы получаем некоторое значение плотности тока $j_{rk}(Pt)$. Величина j_{rk} напрямую связана с величиной диффузионного потока, поэтому будет меняться в зависимости от условий диффузии, например, состояния поверхности или парциального давления прекурсора в камере образцов.

Остановимся подробнее на влиянии материала образца на коэффициент диффузии. После начала экспозиции электронами на поверхности начинается процесс индуцированного осаждения и появляется углеродная плёнка. Образование плёнки на поверхности происходит независимо от материала образца. В случае длительной экспозиции (десятки минут) при осаждении в режиме, ограниченном переносом массы, можно считать, что поверхностная диффузия осуществляется вдоль осаждённой плёнки. С этой точки зрения коэффициент диффузии не зависит от материала образца.

Утверждение о том, что j_{rk} не зависит от свойств образца и определяется соотношением молекулярного потока и потока первичных, вторичных и рассеянных электронов, является ключевым предположением для возможности практического использования микроколец при сравнении образцов различного химического состава.

На Рис. 4.20 а представлены кривые распределения пространственной плотности тока ОРЭ для Pt , $GaAs$ и Si , полученные путём моделирования рас-

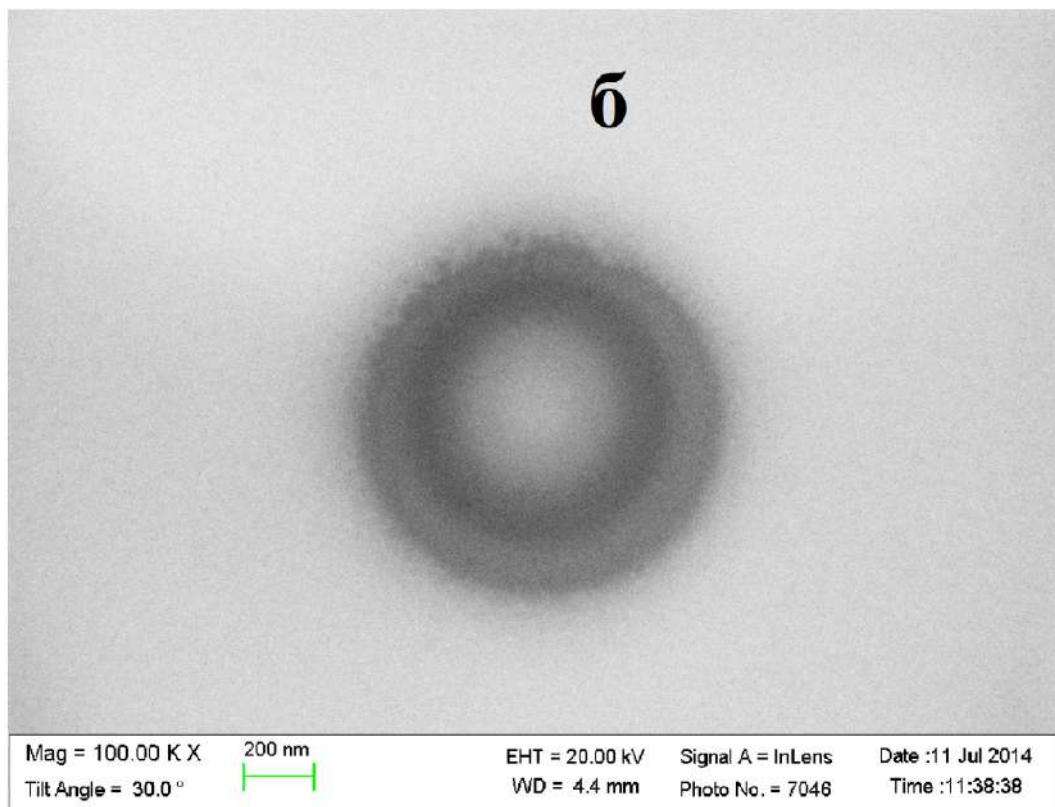
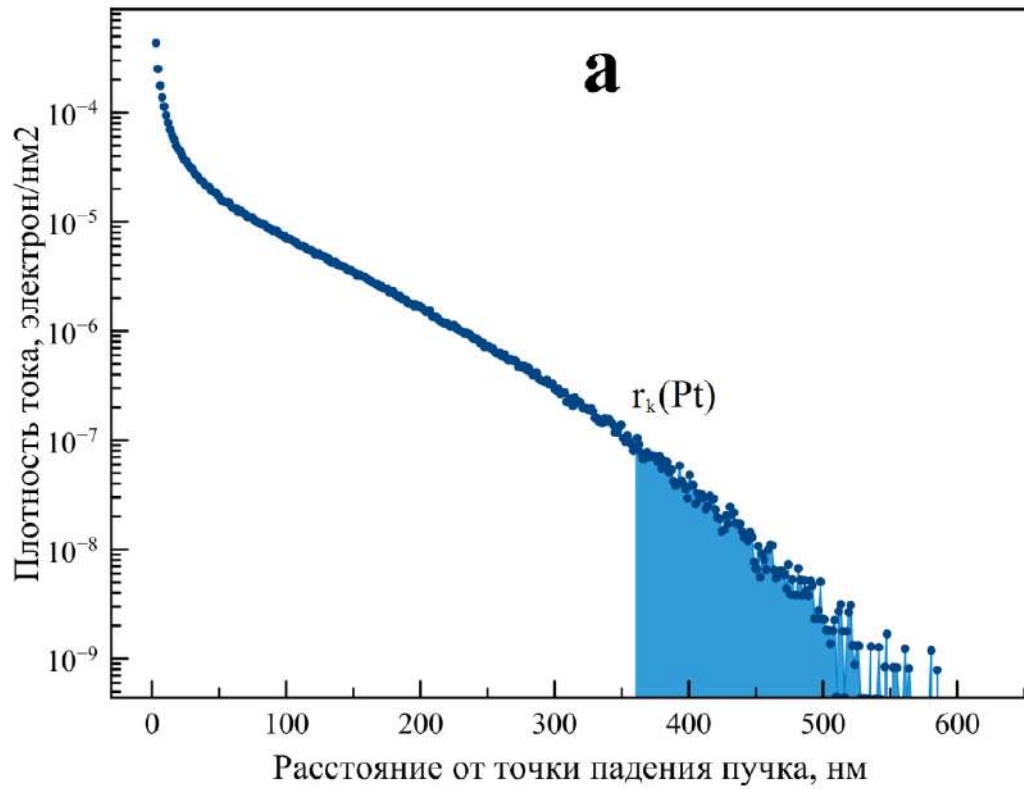
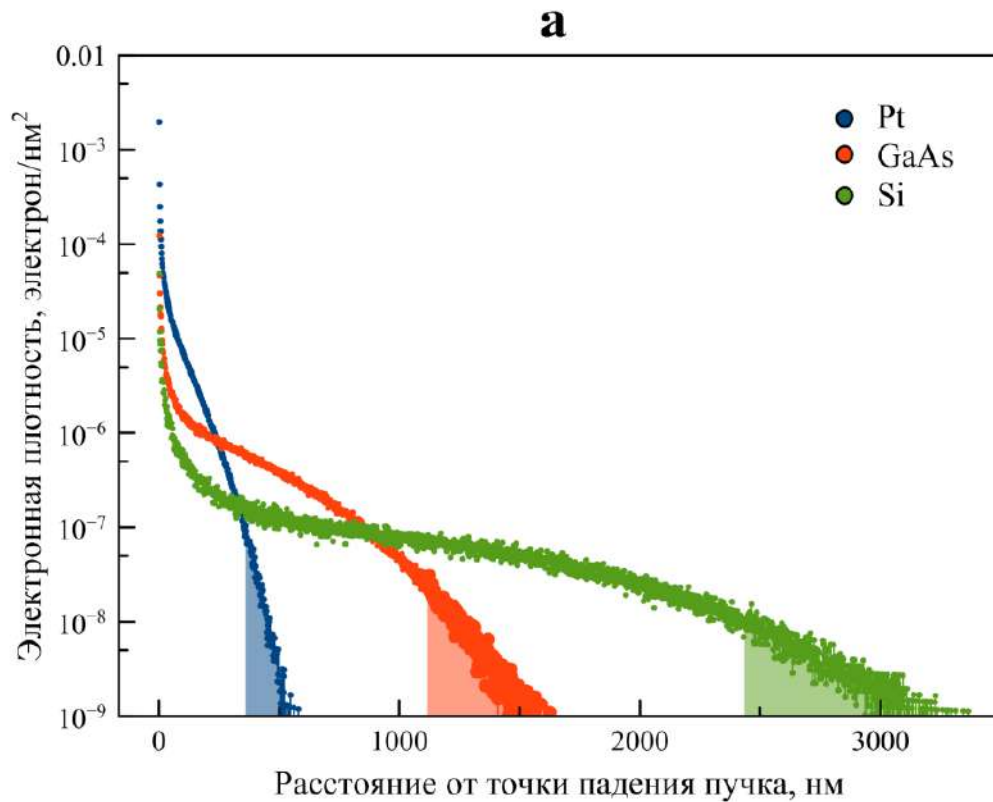
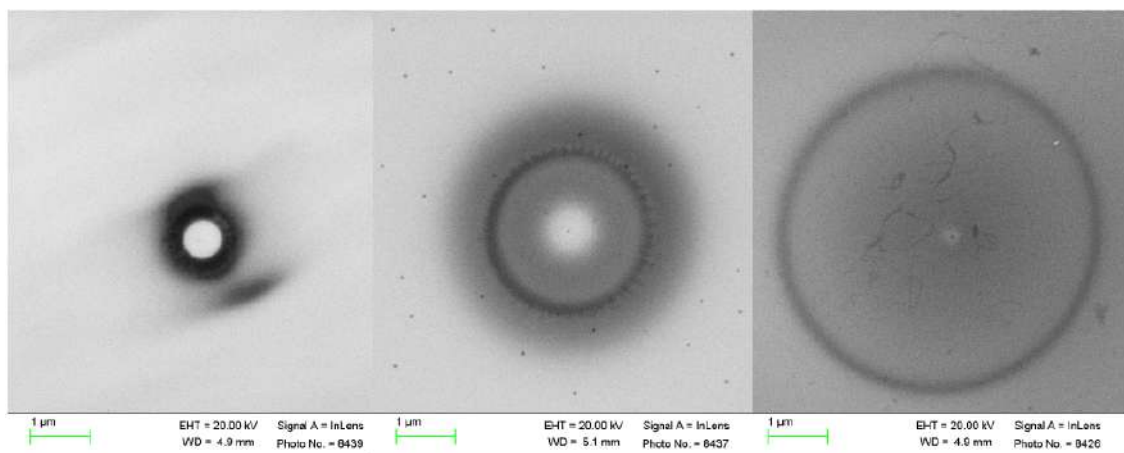


Рисунок 4.19 — Формирование углеродного микрокольца на поверхности платины при облучении пучком электронов с энергией 20кэВ и током 350пА: а) кривая зависимости плотности тока ОРЭ от расстояния до точки падения первичного пучка; б) экспериментально полученное микрокольцо



б



Pt

GaAs

Si

Рисунок 4.20 — Результаты исследования массивных образцов Pt, GaAs и Si: а) кривые зависимости плотности тока ОПЭ от расстояния до точки падения первичного пучка, полученные моделированием рассеяния 1млн. электронов с начальной энергией 20 кэВ в ; б) Углеродные микрокольца, полученные под действием облучения пучком электронов с начальной энергией 20кэВ и током 385пА в течение 10 минут

сеяния 10^6 электронов с начальной энергией 20кэВ в соответствующих подложках. Углеродные микрокольца, изображённые на Рис. 4.20 б, были получены при облучении подложек электронным пучком с током 385пА при ускоряющем напряжении 20кВ в течение 10 минут. Все три подложки находились в камере образцов электронного микроскопа одновременно, что обеспечивает одинаковые условия для формирования первичного покрытия их поверхности молекулами углеводородов.

Закрашенные области на Рис. 4.20 а, обозначают долю электронной плотности, составляющую $j_{rk}(Pt) = j_{rk}(GaAs) = j_{rk}(Si) = j_{rk}$ для каждого из образцов. Для определения величины j_{rk} была просуммирована внешняя часть плотности тока ОРЭ, отсекаемая радиусом $r_k(Pt) \approx 369\text{нм}$. Как видно из Рис. 4.20 а, внутренний край закрашенной области для *GaAs* и *Si* находится дальше от точки падения пучка первичных электронов. Это означает, что границы осаждения $r_k(GaAs)$ и $r_k(Si)$, также сильнее удалены от центра распределения, то есть размеры соответствующих углеродных колец будут больше, чем те, что осаждаются на поверхности *Pt*. Полученные значения $r_k(GaAs) = 1332\text{нм}$ и $r_k(Si) = 2429\text{нм}$ близки к экспериментально измеренным (1420нм и 2750нм соответственно), что можно считать косвенным подтверждением нашего предположения о независимости j_{rk} от материала подложки.

Отмеченное нами выше смещение границы осаждения r_k для разных материалов при неизменных условиях поверхностной диффузии приводит к необходимости более подробно изучить связь с рассеивающими свойствами вещества. В Таблице 3 представлены параметры, определяющие интенсивность рассеяния электронов в твёрдом теле (согласно моделям, рассмотренным в предыдущем разделе данной работы) для некоторых материалов: атомный номер Z , атомный вес A и плотность ρ .

На Рис. 4.21 изображена зависимость радиуса углеродного микрокольца от плотности материала подложки для различных химических элементов. Значения для r_k (представлены в правом столбце Таблицы 3) получены путём моделирования рассеяния 10^6 электронов с начальной энергией 20кэВ в соответствующих подложках. В качестве отправной точки использовалось значение $j_{rk}(Si)$, посчитанное для микрокольца с $r_k(Si) = 1356\text{нм}$, выращенного пучком электронов с током 240пА при ускоряющем напряжении 20кВ в течение 10 минут. Легко заметить, что зависимости $r_k(Z)$ и $r_k(A)$ имеют немонотонный характер. В то же

Таблица 3 — Таблица зависимости радиуса углеродного кольца от атомного номера и плотности материала подложки

Материал	Z	A , а.е.м	ρ , г/см ³	r_k , нм
Al	13	27	2,70	1238
Si	14	28	2,33	1356
Ti	22	48	4,54	1004
Fe	26	56	7,86	644
Cu	29	64	8,96	591
GaAs	32	72	5,81	857
Pd	46	106	12,02	479
Ag	47	108	10,50	534
Ta	73	181	16,65	390
W	74	184	19,30	341
Pt	78	195	21,40	313
Au	79	197	19,30	348

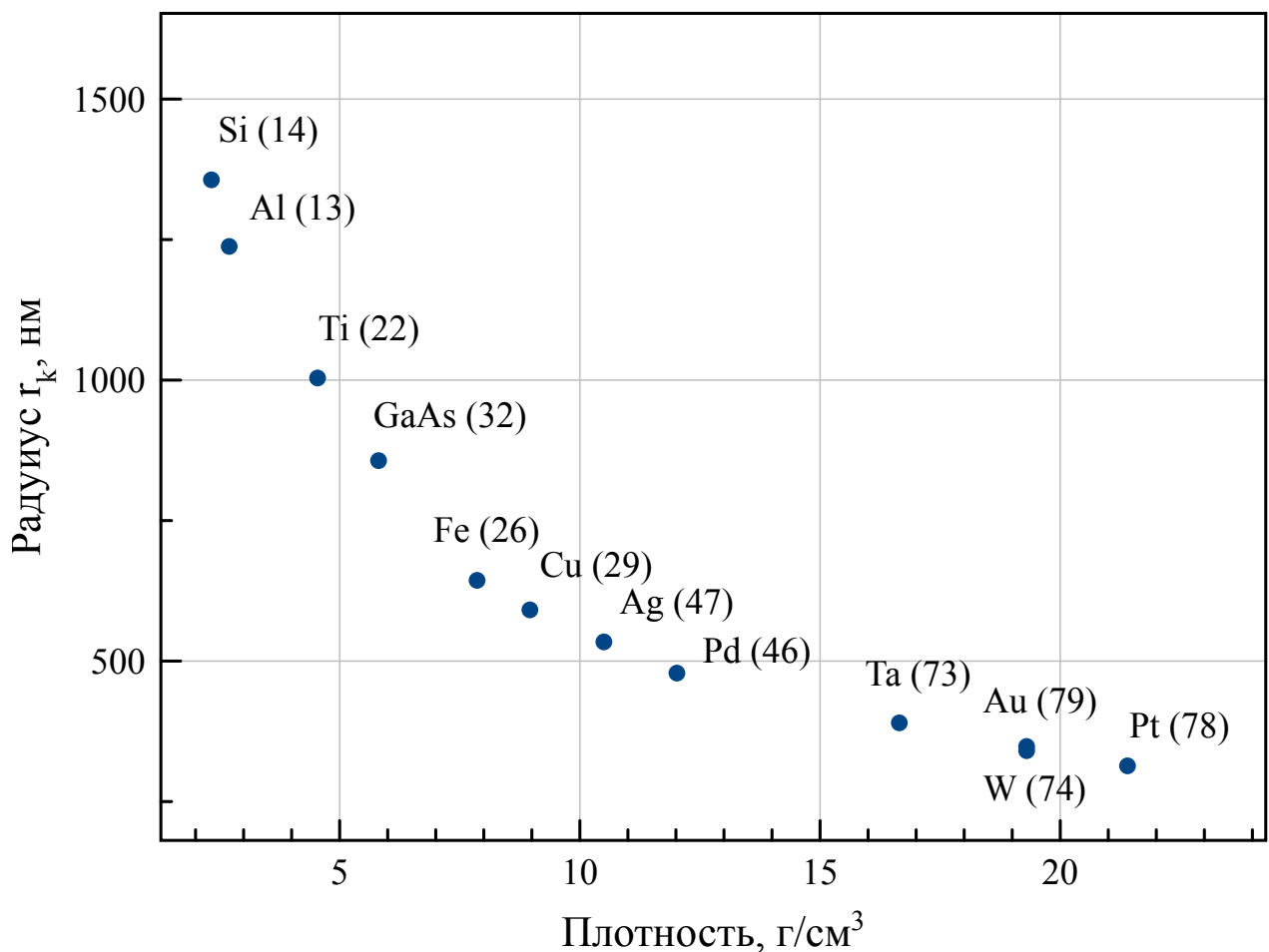


Рисунок 4.21 — Зависимость радиуса углеродного микрокольца от плотности материала подложки; в скобках указан атомный номер химического элемента

время, известно, что отношение A/Z слабо зависит от положения элемента в периодической системе, поэтому основной характеристикой материала, влияющей на протяжённость области выхода ОРЭ, является плотность [113]. Монотонное изменение r_k с ρ подтверждает это утверждение.

Мы можем вовсе исключить влияние изменений атомного номера и атомного веса, если рассмотрим рассеяние электронов в подложках из одного и того же материала, но с различной плотностью. На Рис. 4.22 представлены кривые распределения пространственной плотности тока ОРЭ, полученные путём моделирования электронного рассеяния в трёх массивных образцах углерода. Единственным различием между образцами является плотность, которая варьировалась от 1.5 до 3.5 г/см³, что можно рассматривать, как углерод в разных аллотропных состояниях. Легко заметить, что размер области выхода ОРЭ практически монотонно уменьшается с ростом плотности материала: он составляет около 5000 нм для аморфного углерода (плотность $1.5 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$), 3700 нм для графита ($2.25 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$) и 2500 нм для алмаза ($3.5 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$). В то же время, кОРЭ для всех трёх подложек одинаков.

Таким образом, можно выделить две основные особенности индуцированного осаждения на подложках из разных материалов: во-первых, при неизменных условиях формирования первичного углеводородного покрытия на поверхности образца, процесс осаждения определяется, главным образом, пространственным распределением плотности тока ОРЭ; во-вторых, протяжённость области выхода ОРЭ и форма соответствующего распределения электронной плотности, в первую очередь, зависит от плотности материала облучаемой подложки.

Изучение зависимости формы углеродного осадка от условий облучения

Помимо условий формирования первичного углеводородного покрытия n_∞ и поверхностной диффузии на поверхности облучаемого образца, процессы индуцированного осаждения определяются условиями электронного облучения. Существует две характеристики первичного пучка электронов, которые мы можем контролировать при проведении эксперимента: ускоряющее напряжение, задающее начальную энергию электронов E_0 , и величина тока первичного пучка

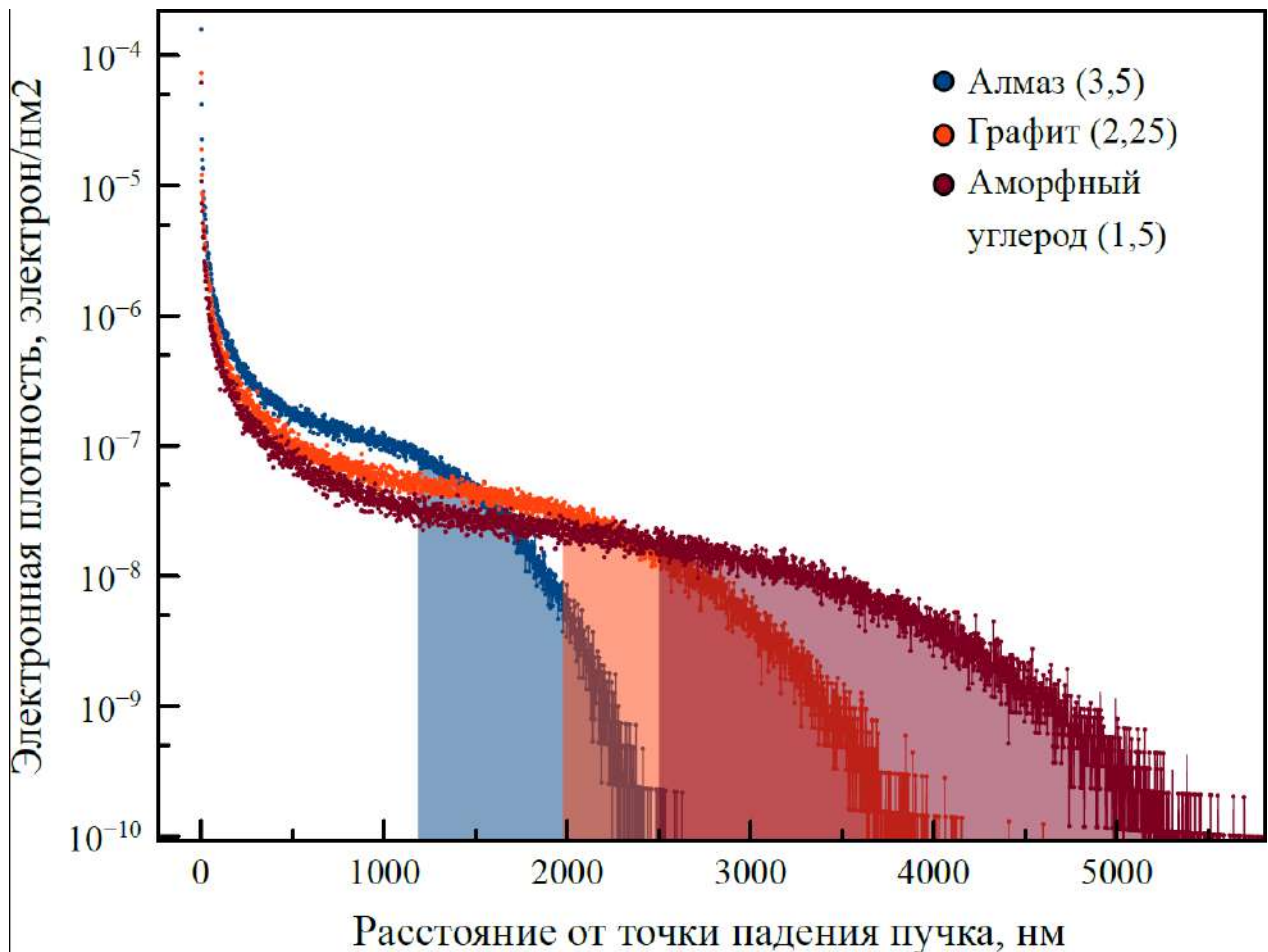


Рисунок 4.22 — Кривые зависимости плотности тока ОРЭ от расстояния до точки падения первичного электронного пучка с начальной энергией 20кэВ, полученные моделированием рассеяния электронов в различных аллотропных модификациях углерода: алмаза, графита и аморфного углерода

ка. Угол падения первичных электронов также оказывает влияние, но в рамках данной работы мы рассматриваем исключительно вертикальное падение пучка на образец.

На Рис 4.23 а изображены кривые пространственного распределения плотности тока ОРЭ для нескольких значений начальной энергии электронного пучка в подложке арсенида галлия. Моделирование производилось для 10^6 электронов при нормальном падении пучка. Закрашенные области соответствуют части плотности тока, которая при суммировании даёт значение j_{rk} .

В диапазоне средних энергий (5 – 40кэВ) коэффициент ОРЭ меняется слабо, поэтому величина общего тока ОРЭ сохраняется. В то же время, изменение формы кривой с ростом ускоряющего напряжения схоже со случаем увеличения плотности материала. Границы закрашенных областей, соответствующих различным значениям начальной энергии электронов, удаляются от точки падения

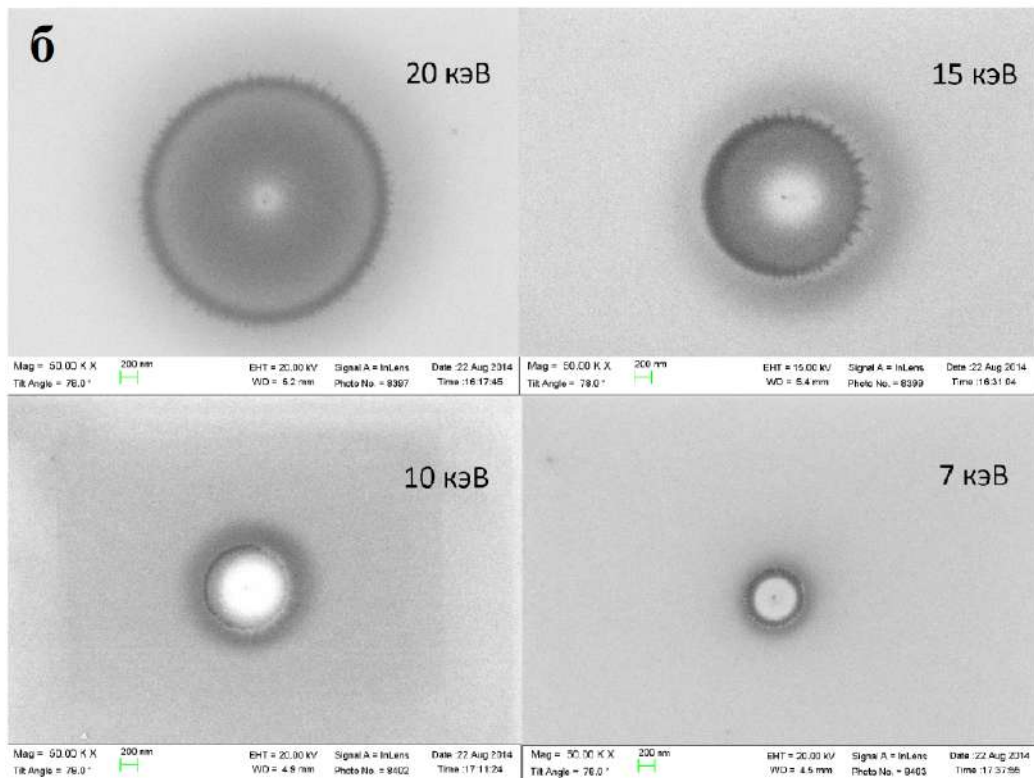
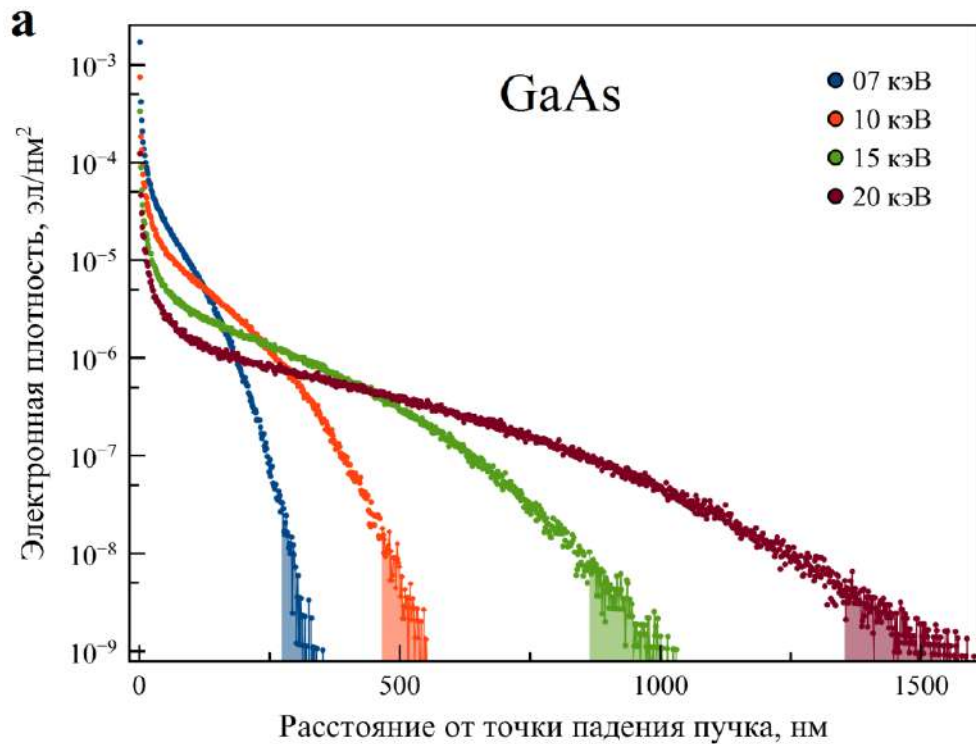


Рисунок 4.23 — Зависимость распределения плотности тока от расстояния до точки падения первичного пучка при различных значениях ускоряющего напряжения для GaAs: а) результаты моделирования 1 млн. электронов; б) экспериментально полученные в соответствующих условиях углеродные микрокольца

пучка с ростом энергии. В качестве j_{rk} взята величина плотности тока, соответствующая осаждению углеродного кольца радиусом $r_k(20) = 1353\text{нм}$ на поверхности арсенида галлия при облучении пучком электронов при ускоряющем напряжении 20кВ (Рис 4.23 б). Измерение радиуса r_k для других значений энергии электронов даёт следующее: $r_k(7) \approx 288\text{нм}$, $r_k(10) \approx 485\text{нм}$ и $r_k(15) \approx 882\text{нм}$. Измерение углеродных микроколец, представленных на Рис 4.23 б, демонстрируют аналогичную тенденцию. Подобное "расползание" распределения плотности тока ОРЭ относительно точки падения пучка при увеличении энергии является вполне ожидаемым результатом с точки зрения роста общей длины пробега электронов.

При изменении тока пучка возникает противоположная ситуация: форма распределения пространственной плотности тока ОРЭ остаётся неизменной, значение плотности тока в каждой точке возрастает. Величина j_{rk} , очевидно, не меняется, поэтому возникает смещение границы осаждения. На Рис. 4.24 б представлены снимки углеродных микроколец, полученных для разных значений тока первичного пучка электронов на поверхности монокристалла кремния. Результаты соответствующего моделирования приведены на Рис. 4.24 а. Из рисунка видно, что кривые распределения пространственной плотности тока отличаются амплитудой. Закрашенные области соответствуют части тока, формирующей j_{rk} . В качестве j_{rk} взята величина плотности тока, соответствующая осаждению углеродного кольца радиусом $r_k(240) = 1356\text{нм}$ на поверхности кремния при облучении пучком электронов с током 240пА при ускоряющем напряжении 20кВ. Измерение радиуса r_k для микроколец, соответствующих другим значениям тока первичного пучка: $r_k(15) \approx 257\text{нм}$, $r_k(70) \approx 912\text{нм}$ и $r_k(640) \approx 1641\text{нм}$, отражают тенденцию к смещению границы осаждения вместе с величиной тока.

Одним из распространённых методов определения плотности тока является применение поверхностного слоя полимерного резиста, чувствительного к электронам. Процесс измерения в этом случае является многостадийным, включает в себя химическое воздействие, сушку и последующее наблюдение проявленной структуры. Применение отмеченной выше зависимости диаметра углеродного кольца от плотности тока позволяет избежать необходимости в дополнительной обработке образца и нарушении вакуума для проявки и сушки резиста. Измерения полученного углеродного следа можно производить сразу после окончания облучения. Кроме того, рассеяние в слое полимерного резиста

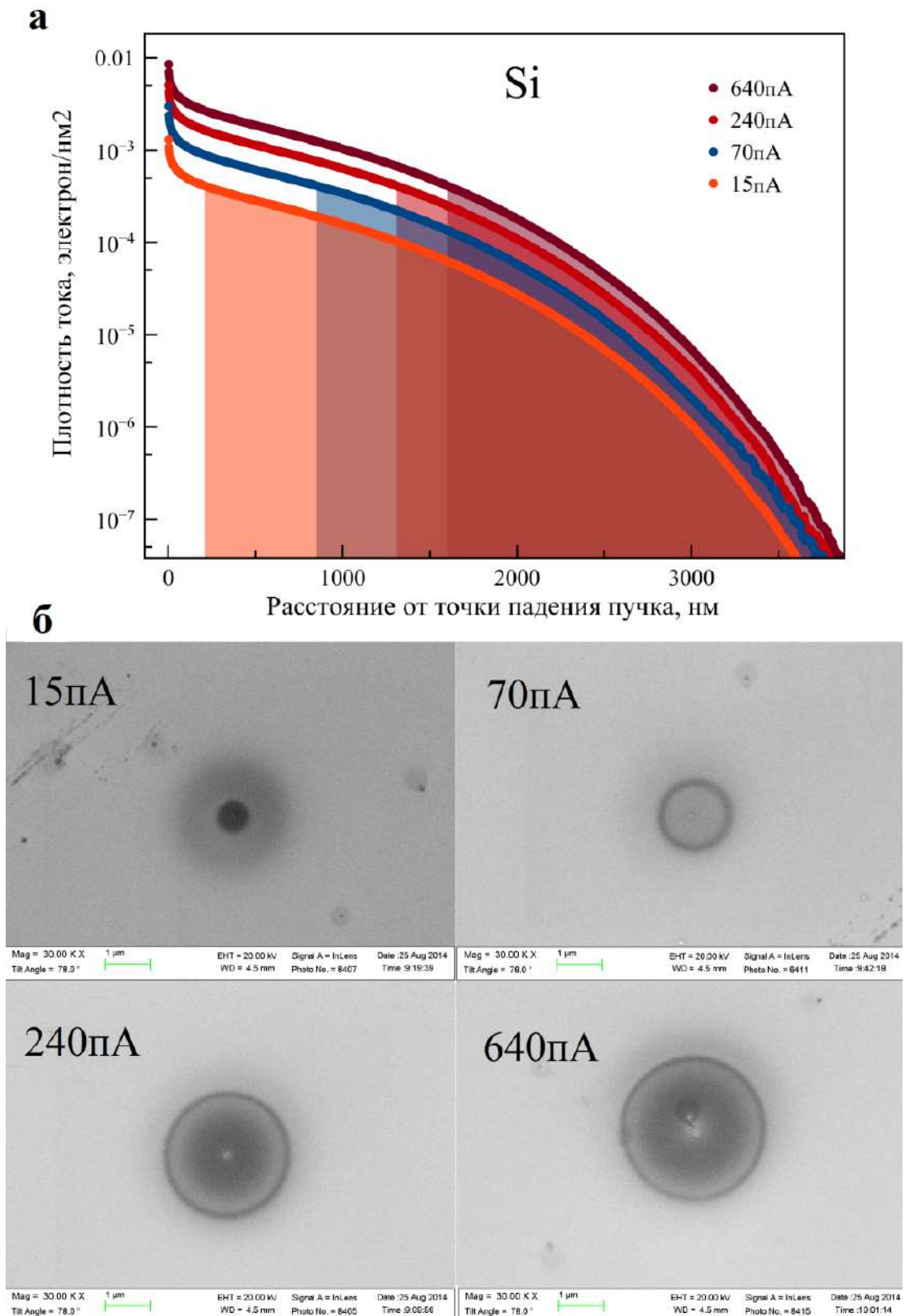


Рисунок 4.24 — зависимость распределения плотности тока от расстояния до точки падения первичного пучка при различных значениях тока для Si: а) результаты моделирования 1 млн. электронов; б) экспериментально полученные в соответствующих условиях углеродные микрокольца

Таблица 4 — Таблица сравнения радиусов углеродных колец и r

Энергия электронов, кэВ	7	10	15	20
$r_k(GaAs)$, нм	288	485	882	1353
Радиус микрокольца (GaAs), нм	305	621	861	1353
Ток первичного пучка, пА	15	70	240	640
$r_k(Si)$, нм	257	912	1356	1641
Радиус микрокольца (Si), нм	388	733	1356	1549

неизбежно искажает результат измерения плотности тока. Индуцированное осаждение, в свою очередь, практически не влияет на движение первичного электронного пучка.

Изучение особенностей индуцированного осаждения углеводородов позволяет получить важную информацию об особенностях электронного рассеяния, а также поверхностной диффузии адсорбированных молекул. Наблюдение осаждения в режиме, ограниченном скоростью реакции, даёт основания утверждать, что главным источником прекурсора для осаждения является поверхностная диффузия. Кроме того, обратнорассеянные электроны и создаваемый ими поток вторичных электронов SE_2 существенным образом меняют динамику осаждения, так как ослабляют диффузионный поток, направленный к центру наностолбика и изменяют условия диффузии на удалении от точки падения первичного электронного пучка. В рамках данного исследования ещё более важным является изучение индуцированного осаждения углеводородов (предположительно, n -алканов с длиной цепи $N \approx 9 - 10$) в режиме, ограниченном переносом массы. Мы считаем, что форма и размер углеродных микроколец, появляющихся на поверхности при длительном осаждении в данном режиме, тесно связаны с пространственным распределением ОРЭ в облучаемых образцах. На практике, связь между потоком ОРЭ и углеродной структурой, которая формируется под действием облучения, выражается внешней частью плотности тока j_{rk} , отсекаемой кольцом радиуса r_k и достаточной для диссоциации молекул диффузионного потока, направленного к центру облучения. Положение j_{rk} относительно точки падения первичного пучка при неизменных условиях поверхностной диффузии углеводородов определяется, в первую очередь, плотностью материала образца, а также начальной энергией и величиной тока первичного пучка электронов. Исходя из этого, изучение изменений формы углеродных микроколец открывает

возможности для контроля параметров электронного пучка и даже для характеристики состава образца, в частности, неоднородных структур, речь о которых пойдёт в следующем разделе.

4.2 Исследование зависимости размера области эмиссии ОРЭ от толщины и состава слоёв в многослойных структурах

Связь пространственного распределения плотности тока ОРЭ с рассеивающими свойствами материала образца лежит в основе методики анализа многослойных планарных структур, предложенной в [8]. В образце, состоящем из двух материалов, радиус r_k может принимать промежуточные значения между r_{k1} и r_{k2} соответствующих материалов. Если на подложку нанести слой более лёгкого материала толщиной x , r_k растёт с ростом x . Зная зависимость $r_k(x)$, мы можем предсказать элементный состав и толщину слоёв в многослойном образце.

Практическое использование анализа пространственной плотности тока ОРЭ для предсказания внутренней структуры многослойного образца получило название метода электронной нанотомографии. Данный метод подразумевает совместное использование компьютерного моделирования рассеяния электронного пучка в слоистых системах и экспериментального исследования продуктов индуцированного осаждения углеводородов на поверхности образцов соответствующего состава.

В предыдущем разделе мы перечислили три основных фактора, определяющих размер углеродных колец, получаемых в результате индуцированного осаждения молекул углеводородов на массивных подложках: ток и энергия первичного пучка электронов, а также материал образца. В условиях эксперимента мы имеем дело с их совокупностью. Часто бывает сложно разделить влияние каждого фактора на результирующую картину рассеяния и соответствующий результат осаждения. В связи с этим, для исследования изменений в распределении пространственной плотности тока ОРЭ применяется моделирование взаимодействия падающего пучка с образцами различной структуры методом Монте-Карло.

На Рис 4.25 изображены электронные траектории, полученные моделированием рассеяния в структуре типа слой-подложка на примере пары алюминий-

медь. Толщина слоя алюминия на подложке меди составляет 350нм. Траектории, обозначенные красным цветом соответствуют ОРЭ, вышедшим через поверхность.

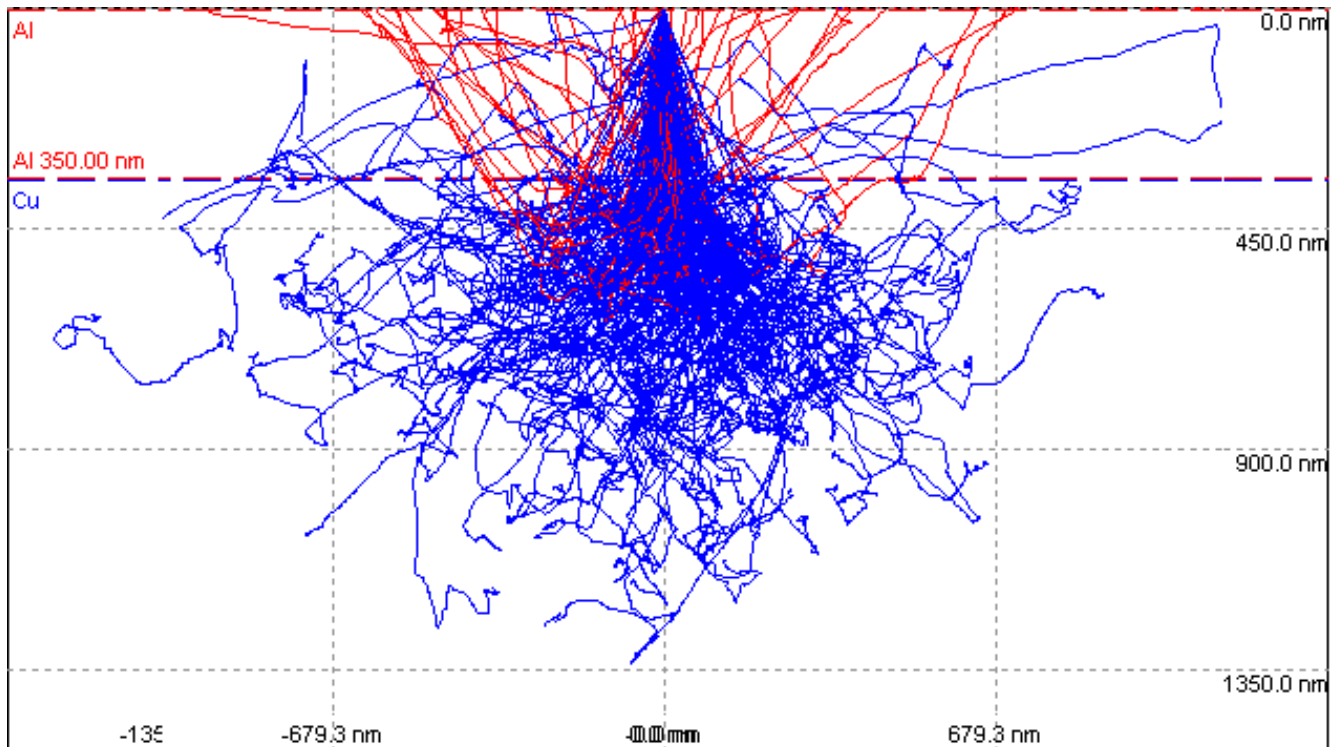


Рисунок 4.25 — Распределение электронных траекторий при моделировании методом Монте-Карло для многослойной структуры 350нм алюминия(Al) на подложке меди(Cu), полученные моделированием рассеяния электронов с энергией 20кэВ при нормальном падении

Влияние поверхностного слоя на процесс рассеяния электронов приводит к изменению пространственного распределения плотности тока ОРЭ по сравнению с соответствующими распределениями в массивных образцах. С увеличением толщины слоя растёт вклад соответствующего материала и степень изменений, вносимых в картину электронного рассеяния, вплоть до того момента, когда распределение пространственной плотности тока ОРЭ не начнёт соответствовать массивному образцу из материала слоя. Оценки [31; 114] показывают, что максимальная глубина выхода ОРЭ Z_b составляет порядка $0.25 - 0.30 R_{KO}$, где R_{KO} рассчитывается для материала слоя по формуле (1.4).

Рассмотрим пару материалов алюминий-медь. Согласно (1.4) глубина выхода $Z_b(Al) \approx 1050\text{нм}$, а $Z_b(Cu) \approx 440\text{нм}$. На Рис. 4.26 представлены две серии кривых зависимости распределения пространственной плотности тока ОРЭ от толщины поверхностного слоя алюминия на подложке меди (Рис. 4.26 а) и тол-

щины слоя меди на подложке алюминия (Рис. 4.26 б). Как было отмечено ранее, существует некоторая критическая толщина слоя, при которой обратное рассеяние происходит исключительно в материале слоя, $Z_b \approx 0.25 - 0.3R_{KO}$. R_{KO} определяется характеристиками вещества и энергией, поэтому критическая глубина Z_b для первичных пучков разных энергий будет различной. В связи с этим, энергия первичного пучка при построении каждой из кривых выбиралась одинаковой равной 20кэВ. Рис. 4.26 иллюстрирует переход от распределения пространственной плотности тока ОРЭ для материала подложки к распределению для материала слоя. Сравнивая промежуточные кривые (50 – 200 – 500нм(Al) на Cu и 125 – 250 – 375нм(Cu) на Al) легко заметить, что изменение размера области выхода R происходит монотонно с толщиной слоя. Разумно предположить, что размер и форма объёма взаимодействия (по крайней мере, его часть, соответствующая глубине выхода ОРЭ Z_b) также монотонно меняется с толщиной. Аналогичное поведение должна демонстрировать связанная с R граница осаждения r_k , то есть радиус углеродного микрокольца на поверхности. В этом случае мы можем поставить в соответствие каждой толщине слоя x значение $r_k(x)$, которое является экспериментально измеряемой величиной. С практической точки зрения, кажется разумным считать, что изменение толщины слоя позволяет в некоторых пределах контролировать форму пространственного распределения ППТ ОРЭ.

Исходя из вышесказанного, можно предположить, что существует однозначное соответствие между толщиной поверхностного слоя сложного образца и радиусом углеродного микрокольца, образующегося при его облучении электронами. Дальнейшее обсуждение будет направлено на проверку достоверности этого предположения.

4.2.1 Двухслойные структуры

Двухслойные структуры типа тонкий слой на массивной подложке являются самым простым объектом для исследования подповерхностных свойств неоднородных по глубине и составу образцов. Структуры этого типа делятся на две категории относительно соотношения рассеивающих свойств материалов

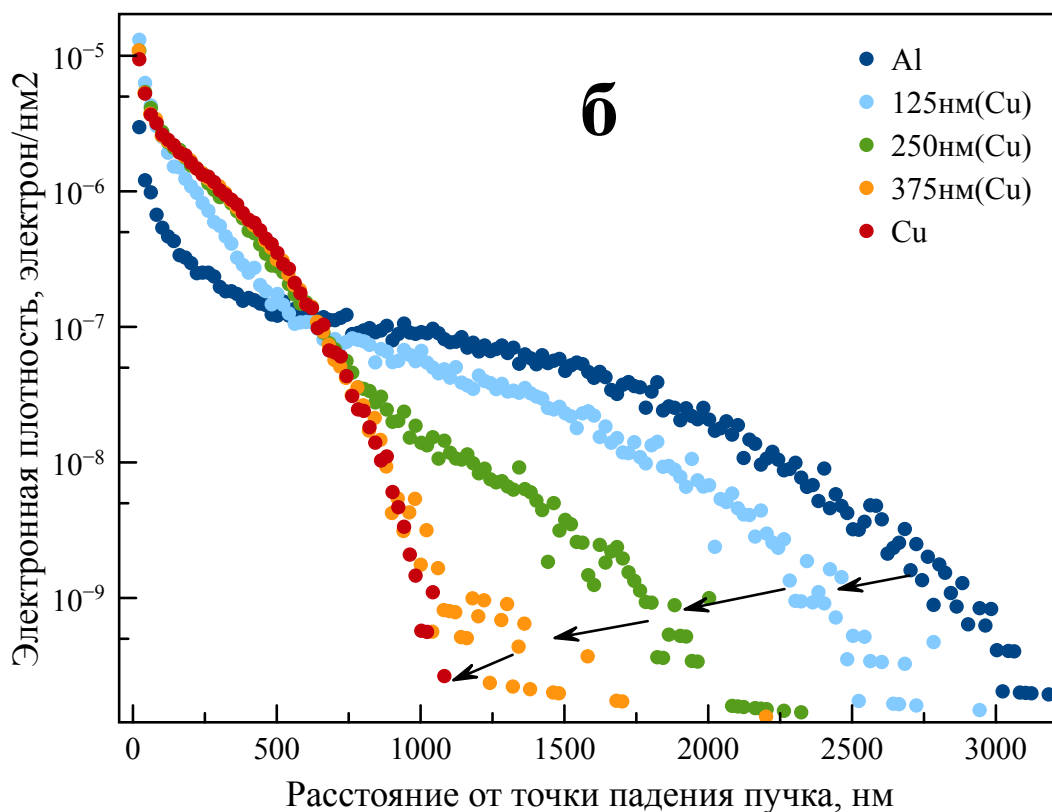
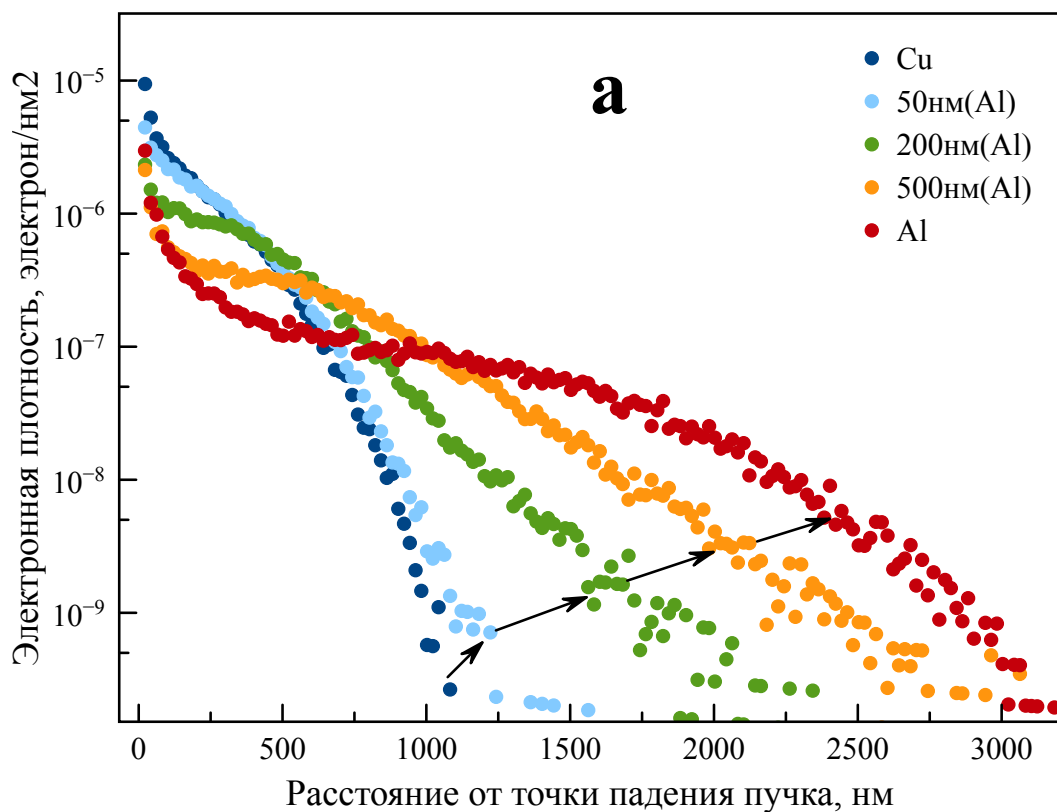


Рисунок 4.26 — Кривые зависимости плотности тока ОРЭ от расстояния до точки падения первичного пучка для двухслойной структуры с различной толщиной слоя, полученные моделированием рассеяния 1млн. электронов с энергией 20кэВ: а) слой алюминия(Al) на меди(Cu); б) слой Cu на Al

слоя и подложки: более лёгкий слой на тяжёлой подложке и более тяжёлый слой на лёгкой подложке. Рассмотрим влияние изменения толщины поверхностного слоя на интересующее нас пространственное распределение пространственной плотности тока ОРЭ для обеих систем.

Плётка лёгкого материала на тяжёлой подложке: С на Pt

В качестве примера структуры, состоящей из лёгкого слоя на подложке из тяжёлого материала, возьмём углеродную плётку ($Z = 6, \rho = 1,5\text{г/см}^3$) на массивной платине ($Z = 78, \rho = 21,4\text{г/см}^3$). На Рис. 4.27 представлены результаты формирования углеродных колец для серии образцов с углеродным слоем различной толщины на платиновой подложке. Исходя из соотношения плотностей платины и углерода, легко предположить, что размер области выхода обратнорассеянных электронов R будет увеличиваться при увеличении толщины слоя углерода. Можно рассматривать увеличение толщины углеродного слоя, как уменьшение средней плотности материала вблизи поверхности. При этом, очевидно, граница осаждения r_k будет удаляться от центра распределения. Зависимость радиуса углеродного кольца от толщины поверхностного слоя, которая наблюдается на Рис. 4.27, подтверждает данное предположение, по меньшей мере, на качественном уровне.

Возможность количественной оценки толщины углеродного слоя на поверхности платины требует соблюдения одинаковых условий установления диффузии, а также условий облучения электронами для каждого из образцов. С этой целью все исследуемые образцы, включая чистую платиновую подложку, были помещены в камеру образцов одновременно. Для определения j_{rk} использовалось микрокольцо радиусом $r_k(Pt) = 359 \pm 7\text{нм}$, полученное при облучении платиновой диафрагмы электронным пучком током 350пА при ускоряющем напряжении 20кВ в течение 10 минут. Аналогичные процессы осаждения микроколец были также произведены на всех слоистых образцах. Результаты измерений полученных колец представлены в Таблице 5.

Решение обратной задачи определения толщин плёнок по положению границы осаждения r_k требует построения зависимости $r_k(x)$ радиуса микрокольца

Таблица 5 – Сопоставление данных моделирования и экспериментального измерения толщин слоёв для двухслойных систем

Радиус кольца, нм	Толщина слоя (эксп.), нм	Толщина слоя (модел.), нм
	С на Pt	
1520 ± 90	370 ± 30	355
1290 ± 70	276 ± 20	276
1060 ± 60	200 ± 20	206
760 ± 40	114 ± 13	115
560 ± 30	61 ± 7	61
	Au на Si	
750 ± 50	159 ± 18	171
970 ± 60	138 ± 15	130
1100 ± 60	111 ± 12	103
1200 ± 70	86 ± 6	84
1280 ± 90	65 ± 6	67
1330 ± 90	60 ± 6	53
1350 ± 90	37 ± 7	50
	Al на Cu	
830 ± 70	471 ± 40	414
980 ± 70	321 ± 30	314
1240 ± 90	219 ± 30	183
1440 ± 90	114 ± 13	120
1600 ± 100	26 ± 6	57

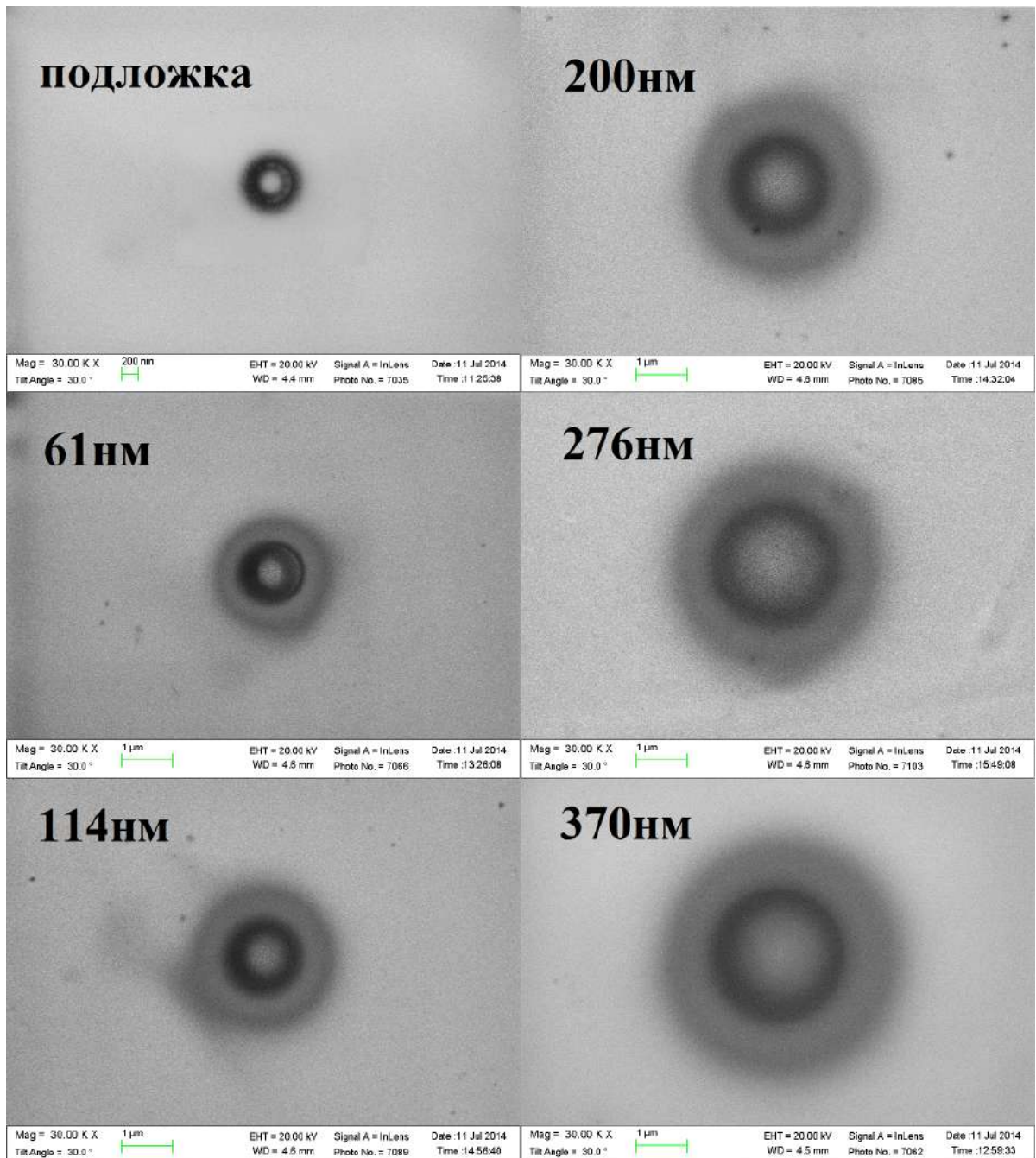


Рисунок 4.27 — Зависимость размеров углеродных колец от толщины слоя углерода на подложке платины, полученных при облучении пучком электронов с начальной энергией 20кэВ в течение 10 минут

от толщины слоя. С этой целью было произведено моделирование рассеяний 10^6 электронов с начальной энергией 20кэВ в образцах с толщиной слоя углерода от 25нм до 3мкм на массивной платиновой подложке. Соответствующая кривая изображена на Рис. 4.29 а, а результаты сопоставления размеров микроколец и соответствующих толщин слоя - в Таблице 5.

Двухслойная структура с поверхностным слоем из менее плотного материала позволяет наблюдать изменение характера распространения электронов с ростом толщины слоя. На кривой зависимости $r_k(x)$ для системы углерод-платина, представленной на Рис. 4.29 а, можно выделить два главных участка. Первый соответствует толщине слоя от 600 до 1500нм, а второй - от 1500 до 3500нм. Каждый из этих участков может быть аппроксимирован прямой линией. Разумно предположить, что электронное рассеяние происходит в двух режимах, вклад каждого из которых в изменение пространственной плотности тока ОРЭ меняется с ростом толщины слоя. С точки зрения терминологии модели электронной диффузии, первый участок соответствует установлению режима множественного рассеяния электронного пучка в материале слоя, а второй - режима электронной диффузии в нём. Увеличение среднего числа соударений при прохождении слоя обуславливает ослабление зависимости радиуса углеродного кольца от толщины. Это объясняет изменение наклона кривой на участке, соответствующем электронной диффузии.

Плѐнка тяжѐлого материала на лѐгкой подложке: Au на Si

Поведение распределения электронной плотности ОРЭ для двухслойной структуры будет существенно иным в случае, когда соотношение атомных номеров и плотностей подложки и слоя меняются местами. В качестве примера такой системы мы взяли подложку кремния $Si(Z = 14, \rho = 2.33\text{г/см}^3)$ с поверхностным слоем золота $Au(Z = 79, \rho = 19.30\text{г/см}^3)$.

Рассматриваемая ранее зависимость распределения ОРЭ от материала образца позволяет предположить, что нанесение на подложку кремния слоя золота, имеющего существенно большую плотность, должно вызывать сжатие пространственного распределения в направлении точки падения первичного пучка электронов. Представленная на Рис. 4.28 система микроколец, полученная на образцах с различной толщиной слоя золота на подложке кремния, подтверждает это предположение.

Процедура исследования количественного соответствия толщин слоѐв золота по измеренным радиусам углеродных микроколец полностью аналогично

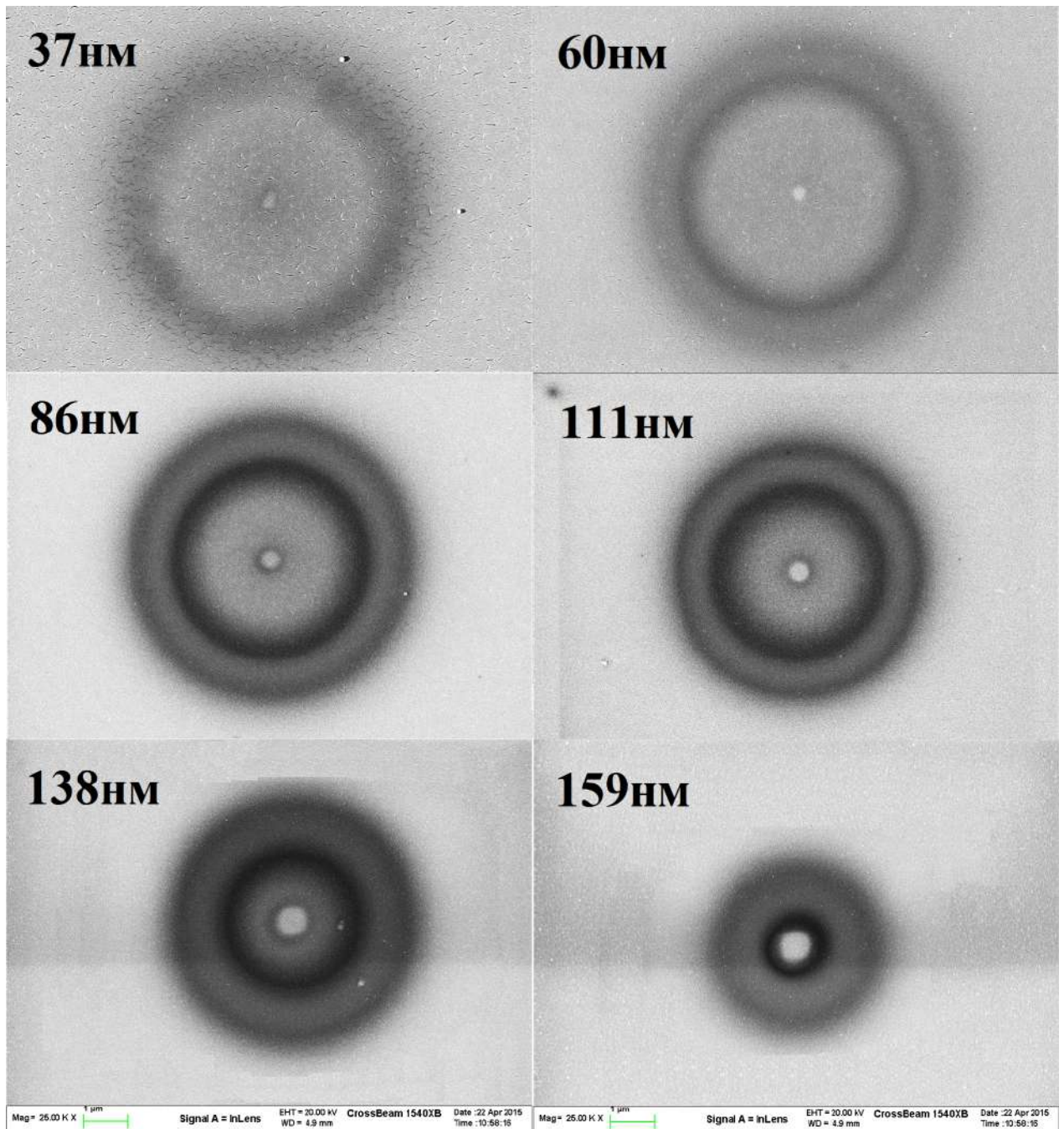


Рисунок 4.28 — Зависимость размеров углеродных колец от толщины слоя золота на подложке кремния, полученных при облучении пучком электронов с начальной энергией 20кэВ в течение 15 минут

той, которая применялась для системы углерод-платина, описанной выше. Для определения значения j_{rk} использовалось кольцо радиусом $r_k(Si) = 1400 \pm 30$ нм, осаждённое на поверхности чистой кремниевой подложки пучком электронов с током 300 пА при ускоряющем напряжении 20 кВ в течение 15 минут. Кривая зависимости $r_k(x)$ для слоя золота на массивном кремнии представлена на Рис. 4.29 б, а соответствующие измерения толщин слоёв - в Таблице 5.

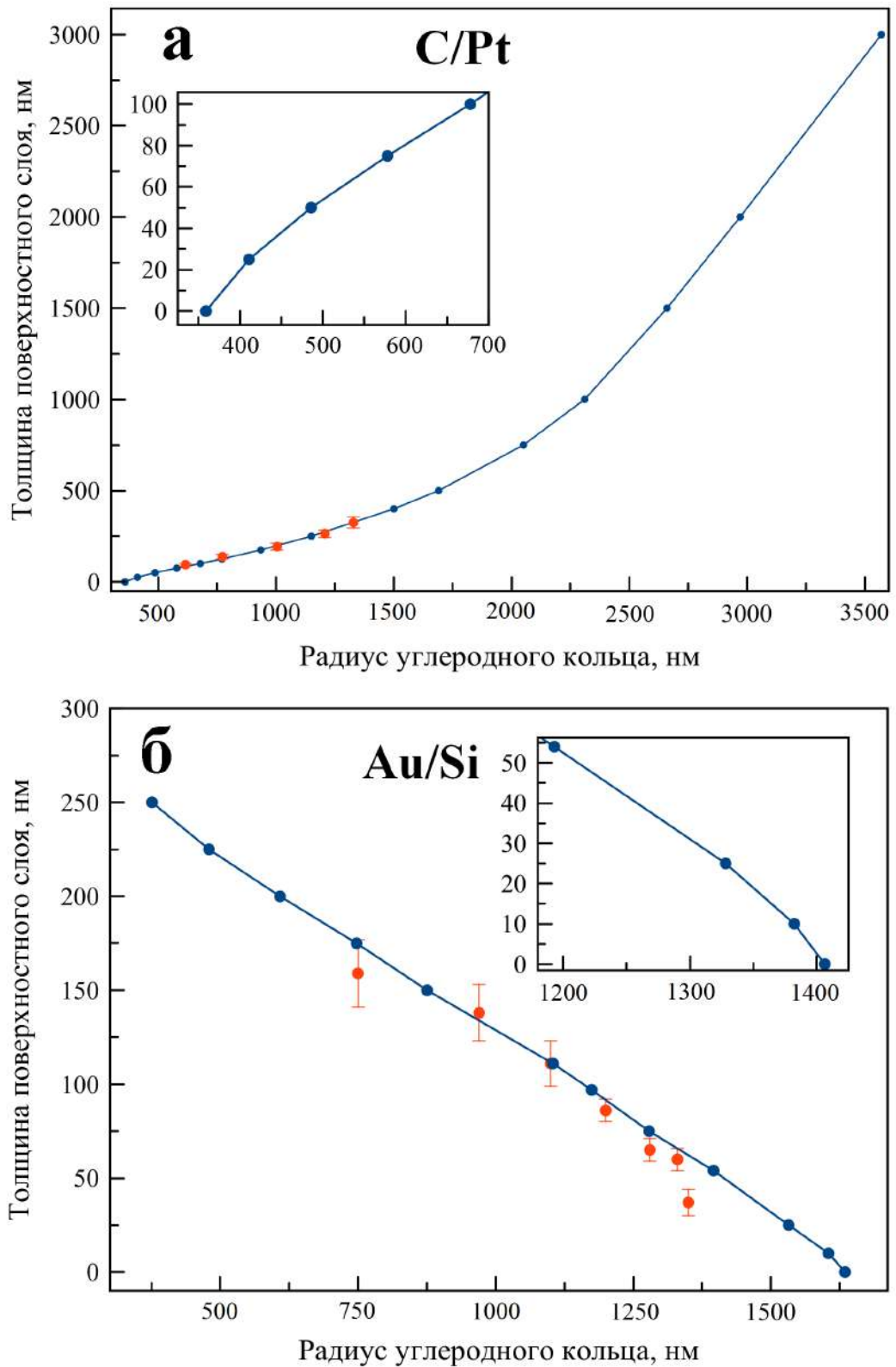


Рисунок 4.29 — Зависимость толщины поверхностного слоя от радиуса углеродного микрокольца, полученная моделированием рассеяния 1 млн. электронов с начальной энергией 20кэВ на системе: а) С на Pt; б) Au на Si. Красным отмечены значения толщин слоёв, измеренные экспериментально.

Изучение кривой, изображённой на Рис. 4.29 б, вызывает резонный вопрос о причине отсутствия различающихся участков многократного рассеяния и электронной диффузии, которые присутствуют на Рис. 4.29 а. Возможным объяснением кажется различие в направлении изменения пространственного распределения ОРЭ при нанесении поверхностного слоя. Более плотный поверхностный слой осуществляет, своего рода, экранирование распределения ОРЭ от подложки. Влияние поверхностного слоя, главным образом, затрагивает часть электронов, распространяющихся в режиме диффузии. Это связано с их меньшей средней энергией по сравнению с электронами, которые движутся в режиме многократного рассеяния. Таким образом, составляющая потока электронов от подложки, распространяющаяся в режиме диффузии, практически не вносит вклада в результирующее распределение плотности тока ОРЭ.

Общая закономерность для двух комбинаций

Зависимость размера углеродного кольца от толщины поверхностного слоя, построенная согласно данным моделирования электронного рассеяния методом Монте-Карло, представлена на Рис. 4.29. Рисунок отражает поведение и для случая лёгкого слоя на тяжёлой подложке на примере пары углерод-платина (Рис. 4.29 а), и для тяжёлого слоя на лёгкой подложке на примере пары золото-кремний (Рис. 4.29 б). Легко заметить, что изменение радиуса углеродного кольца с ростом толщины слоя происходит монотонно от значения, характерного для массивной подложки, до значения, описывающего массивный образец из материала поверхностного слоя.

Интересной особенностью, которая проявляется в обоих типах систем, является перегиб кривой в области малых (несколько десятков нм) толщин слоя (представлен на врезках Рис. 4.29). Наличие перегиба указывает на то, что влияние слоя малой толщины на рассеивающие свойства структуры носит несколько иной характер при сравнении со слоями больших толщин. Эту особенность поведения двухслойных структур также можно описать в терминах теории электронной диффузии (Раздел 1.1.2). При прохождении слоя малой толщины первичные и обратнорассеянные электроны испытывают количество столкновений,

недостаточное для того, чтобы установился режим множественного рассеяния. Тогда распространение электронного потока происходит в режиме однократного рассеяния. В этом случае, значительная часть электронов слабо меняет направление своего распространения при прохождении слоя. Это проявляется в ощутимо меньшем влиянии толщины на радиус углеродного микрокольца, чем при дальнейшем ходе кривой.

Монотонный характер зависимости положения границы осаждения r_k на двухслойной структуре от толщины поверхностного слоя даёт возможность связать две эти величины простым соотношением для дальнейшего использования. Рост толщины слоя может оказывать влияние на пространственное распределение плотности тока ОРЭ на поверхности вплоть до критической толщины $Z_b \approx 0.25 - 0.3R_{KO}$, обозначающей максимальную глубину выхода ОРЭ. Степень влияния слоя, при этом, должна быть пропорциональна отношению x/R_{KO} , которое отражает долю пути электрона, пройдённую в слое, от максимально возможной. Исходя из вида кривой, отражающей искомую зависимость $r_k(x)$ для слоя золота на подложке кремния, можно предположить линейную зависимость от x . В таком случае, выражение для связи радиуса углеродного микрокольца $r_{сл}(x)$ для двухслойной структуры с толщиной её поверхностного слоя x имеет вид

$$r_{сл}(x) = r_{сл,0} + (r_{под,0} - r_{сл,0}) \left(1 - \frac{x}{0.3R_{KO}}\right),$$

где $r_{сл,0}$ - радиус микрокольца на массивном образце из материала слоя, $r_{под,0}$ - на чистой подложке.

Используя выражение для R_{KO} из (1.4):

$$r_{сл}(x) = r_{сл,0} + (r_{под,0} - r_{сл,0}) \left(1 - x \frac{\rho Z^{8/9}}{0.3 * 27.6AE^{5/3}}\right). \quad (4.13)$$

На Рис. 4.30 приведено сравнение зависимостей $r_k(x)$ для различных систем слой-подложка, полученное путём моделирования методом Монте-Карло и путём расчёта по формуле (4.13). Очевидно, что для систем Au/Si и Cu/Al , где материал слоя более плотный и тяжёлый по сравнению с материалом подложки, результат аппроксимации зависимости $r_k(x)$ хорошо согласуется с результатами моделирования практически во всём диапазоне толщин слоя. Для систем с обратным соотношением рассеивающих свойств материалов слоя и подложки C/Pt и Al/Cu расхождение является намного более существенным. Как уже отмеча-

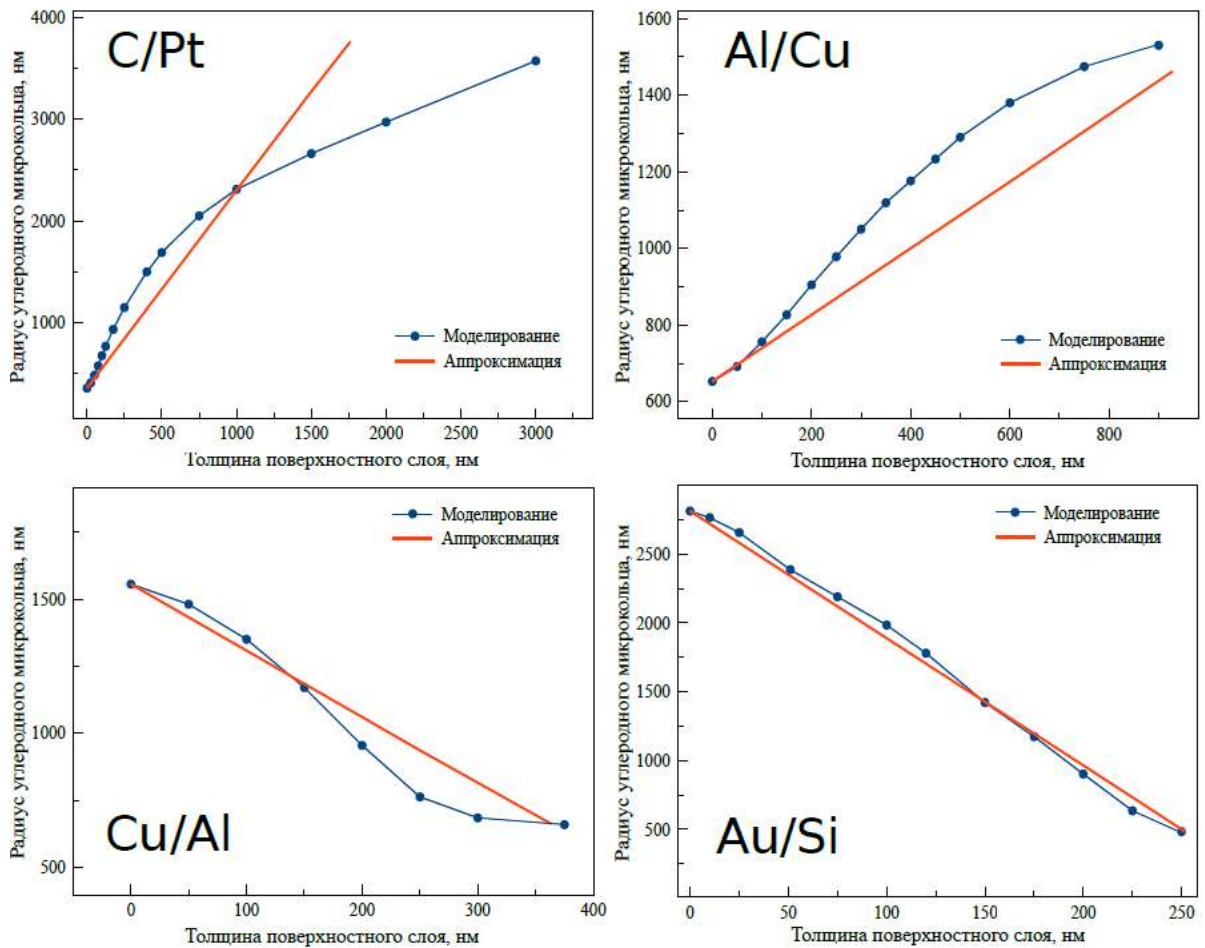


Рисунок 4.30 — Зависимости радиусов углеродных микроколец от толщины поверхностного слоя, полученная моделированием рассеяния 1 млн. электронов с начальной энергией 20кэВ для систем различного химического состава

лось ранее, основной причиной этого, с нашей точки зрения, является изменение характера распространения рассеянного электронного потока от подложки при толщинах слоёв, соответствующих установлению режима электронной диффузии. Тем не менее, можно считать, что уравнение (4.13), в целом, отражает ход зависимости радиуса кольца от толщины слоя и в случае более тяжёлого материала подложки.

Определение чувствительности и разрешения по толщине. Сравнение с результатами, полученными методом поперечных сечений

Чувствительность методики для определения толщин подповерхностных слоёв зависит от величины градиента dr_k/dx , определяющего изменение разме-

ра микрокольца r_k с толщиной x . Очевидно, что чем больше разница в характеристиках материалов, определяющих рассеивающие свойства и, соответственно, влияние поверхностного слоя, тем больше будет величина рассматриваемого градиента.

Рассматривая зависимость положения границы r_k от толщины слоя x на примере слоя углерода на подложке платины, можно выделить три участка, на каждом из которых градиент будет иметь различную величину. Начальный отрезок кривой, соответствующий режиму однократного рассеяния, характеризуется наименьшим изменением размера микрокольца с толщиной, а градиент dr_k/dx мал. Следующий участок кривой, на котором градиент максимален и практически не зависит от толщины слоя, отвечает режиму многократного рассеяния. Последняя часть кривой, соответствующая установлению режима диффузии электронов в материале слоя, показывает меньший градиент изменения радиуса микрокольца с толщиной слоя, чем на предыдущем участке многократного рассеяния. Продолжительность участков кривой напрямую зависит от ускоряющего напряжения, приложенного к первичному пучку. Для повышения чувствительности определения толщины слоя необходимо подобрать энергию первичных электронов так, чтобы интересующая нас толщина слоя приходилась на область максимального градиента. Это достигается уменьшением ускоряющего напряжения при исследовании тонких плёнок и, напротив, его увеличении в случае больших толщин слоя.

Одним из факторов, ограничивающих точность определения толщины слоя, является погрешность измерения размера микрокольца. Эта величина обратно пропорциональна величине радиуса кольца, поэтому для повышения точности измерений разумно подобрать условия, соответствующие осаждению структуры максимального размера. Как неоднократно указывалось раньше, радиус углеродного микрокольца на подложке из некоторого материала сильно зависит от тока и энергии первичного электронного пучка. Увеличение потока падающих электронов приводит к росту размеров осаждаемой структуры. При больших значениях тока пучка может наблюдаться эффект зарядки поверхности, вызванный тем, что попадающий на подложку поток электронов не успевает стекать с образца. В этом случае вблизи точки падения скапливается отрицательный заряд, приводящий к искажению распределения электронной плотности и, соответственно, нарушающий режим осаждения микрокольца. Эффект зарядки сни-

жает точность определения размеров кольца, поэтому использование слишком больших токов не даёт ожидаемого уменьшения погрешности измерения. Также существуют подложки, чувствительные к воздействию электронов, при исследовании которых использование больших токов также нежелательно. Влияние ускоряющего напряжения обсуждалось выше в связи с градиентом dr_k/dx . Рост размера кольца при увеличении энергии электронов подразумевает, что следует использовать максимально возможное ускоряющее напряжение, позволяющее находиться в линейной области кривой.

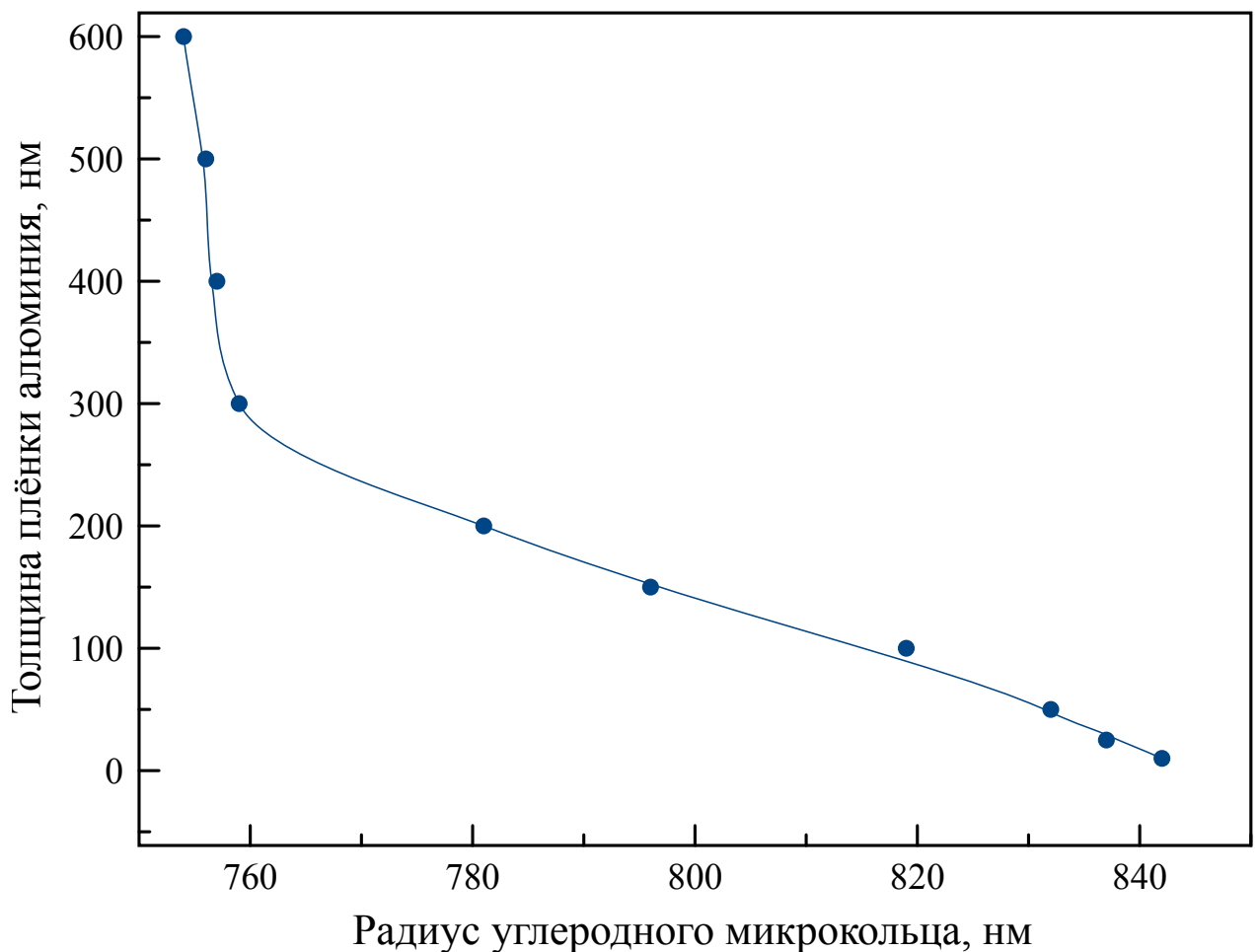


Рисунок 4.31 — Зависимость положения границы осаждения от толщины поверхностного слоя Al на подложке Si, полученная моделированием рассеяния 1 млн. электронов с начальной энергией 20кэВ

С точки зрения определения принципиальной чувствительности методики интересно рассмотреть пару материалов, близких по своим рассеивающим характеристикам. Рассмотрим пару алюминий ($Z = 13, \rho = 2.70\text{г/см}^3$)-кремний ($Z = 14, \rho = 2.33\text{г/см}^3$). На Рис. 4.31 изображена кривая зависимости радиуса углеродного микрокольца от толщины слоя алюминия на

поверхности массивного кремния. Точность измерения радиуса кольца составляет 5 – 10 нм. Соответствующий интервал толщин слоя алюминия в линейной части кривой составляет 16 – 33 нм. Эту величину можно принять в качестве приблизительной оценки чувствительности метода.

В Таблице 5 представлены результаты сравнения толщин поверхностных слоёв различных систем, полученные экспериментально при помощи метода формирования поперечного среза ионным пучком (средняя колонка) и рассчитанные по методу электронной нанотомографии (правая колонка) исходя из экспериментально полученных данных о размерах соответствующих углеродных колец. Из таблицы видно, что точность предсказания в области толщин, соответствующих средней части линейного участка кривой зависимости диаметра кольца от толщины слоя (Рис. 4.29), вполне соответствует оценкам, приведённым выше. В области больших толщин и в случае тонких плёнок, когда проявляется нелинейное поведение этой зависимости, точность определения толщины слоя падает.

4.2.2 Структуры, содержащие более двух слоёв

На Рис. 4.32 изображена зависимость радиуса углеродного микрокольца от толщины слоя углерода, где в качестве подложки выступает двухслойная структура $Au/50\text{нм}$ на массивном кристалле кремния.

Наличие слоя золота между кремниевой подложкой и поверхностным слоем углерода приводит к снижению чувствительности методики электронной нанотомографии. Это вызвано, в первую очередь, уменьшением градиента dr/dx для трёхслойной структуры по сравнению с двухслойной. Рассеяние от слоя золота экранирует сигнал от подложки и изменяет распределение электронной плотности.

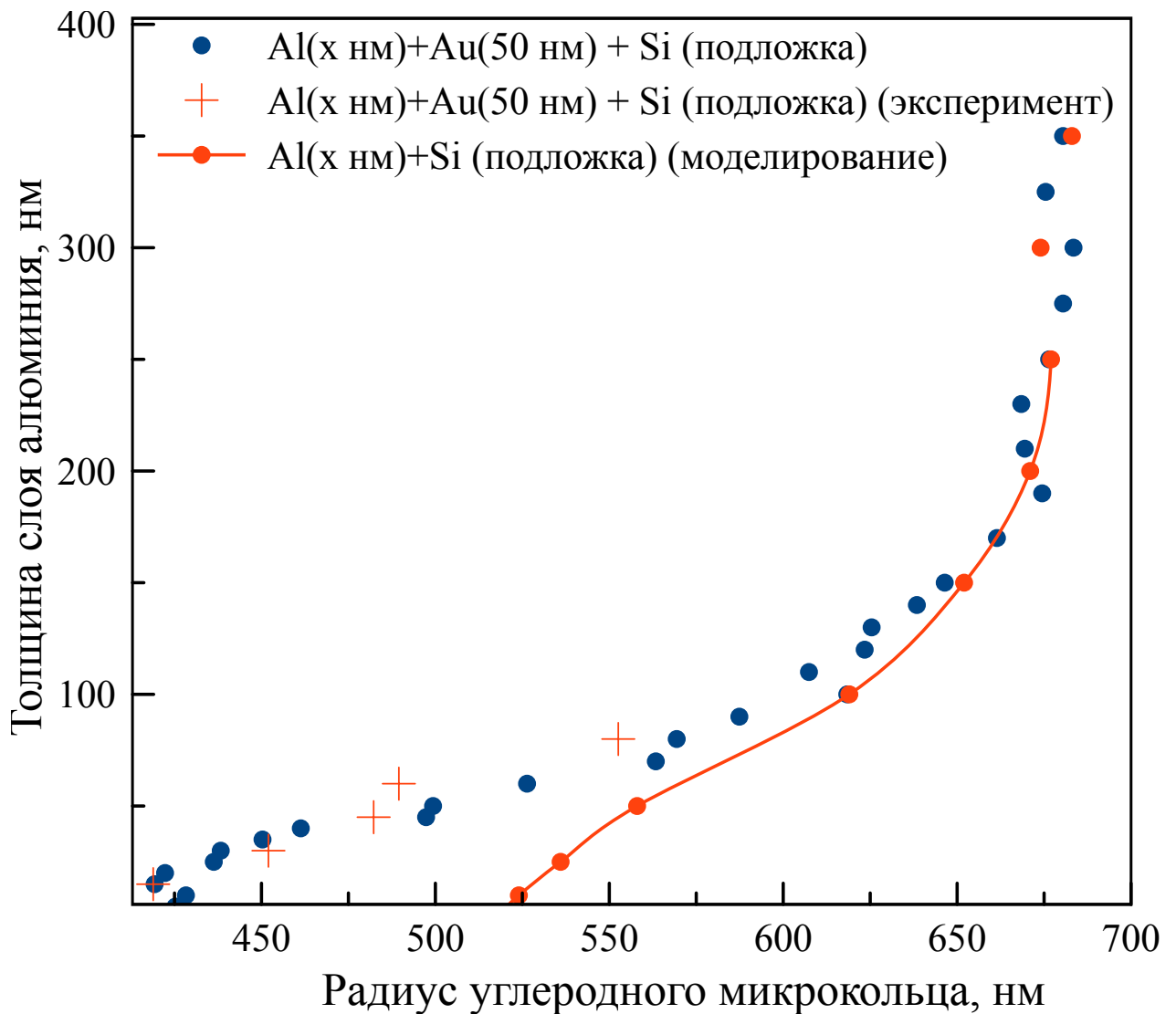


Рисунок 4.32 — Сравнение зависимостей положения границы осаждения от толщины поверхностного слоя Al, полученных моделированием рассеяния 1млн. электронов с начальной энергией 7кэВ на массивной подложке Si и на подложке кремния с поверхностным слоем 50нм Au

4.2.3 Перспективы нанотомографии

Возможности неразрушающего контроля толщины поверхностных слоёв посредством анализа пространственного распределения ОРЭ могут найти применение в сфере электронной томографии сложных многослойных структур. На Рис. 4.33 изображены сравнительные снимки поверхности платины после отжига при температуре 1000°C для чистой поверхности (а) и для поверхности с нанесённым слоем алюминия толщиной 210нм. Метод электронной нанотомографии позволяет определить толщину поверхностного слоя по результатам

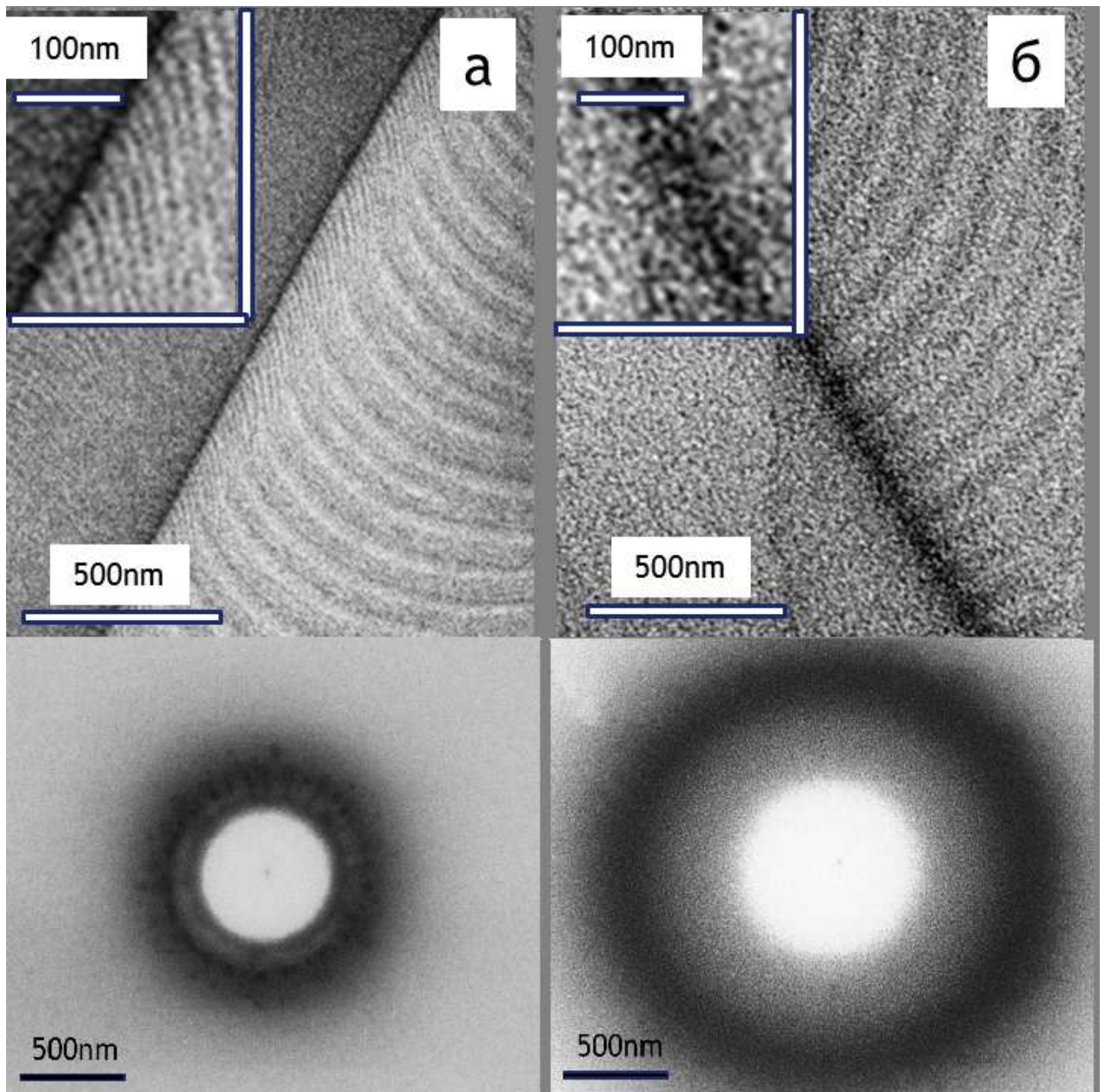


Рисунок 4.33 — Изображения системы террас(сверху) и соответствующих им углеродных колец, полученных при облучении пучком электронов с начальной энергией 20кэВ при токе 370пА в течение 10мин.(снизу): а)на поверхности отожженной платины; б)на поверхности платины под слоем алюминия толщиной 210нм. На врезках приведены увеличенные изображения участков поверхности вблизи границы раздела двух зерен с различной ориентацией.

измерения размера соответствующего углеродного микрокольца. Эти данные, в дальнейшем, могут быть использованы для решения обратной задачи о восстановлении исходной картины поверхностного микрорельефа. Например, в случае поверхности платины, знание толщины поверхностного слоя алюминия может позволить скорректировать ширины и форму террас, которые отчётливо видны

на Рис. 4.33 а, но «размазаны» на Рис. 4.33 б из-за рассеяния электронного пучка в поверхностном слое.

4.3 Сравнение полученных результатов с результатами, основанными на измерении тока ОРЭ

Принципиальная возможность определения толщины поверхностных плёнок на массивной подложке показана в предыдущем разделе. Интересно сравнить относительную ошибку измерения предложенным нами методом с методом электронной микротомографии, основанном на анализе распределения ОРЭ по энергии [60]. В Таблице 6 приведены данные определения толщины поверхностной плёнки для аттестованных независимыми методами образцов. Сравнение осуществляется для двух типов структур: лёгкий слой на тяжёлой подложке (*Al* на *Cu*) и тяжёлый слой на лёгкой подложке (*Au* на *Si* для метода электронной нанотомографии и *Cu* на *Al* для электронной микротомографии).

Можно сделать вывод о том, что оба метода дают сходную точность измерения для толщины слоя, много большей длины свободного пробега электрона в соответствующем материале. Для малых толщин ошибка оказывается существенно выше. Как и авторы [60], мы связываем это с тем, что режим многократного рассеяния при малых толщинах плёнки ещё не успевает установиться и электрон испытывает небольшое число соударений. Потери энергии и пространственное распределение ОРЭ в этом случае плохо описываются применяемыми моделями рассеяния.

Возможности метода послойного анализа неоднородных структур продемонстрированы на ряде конкретных примеров (*Au/C/Pt*, *Au/Si*, *Al/C/Si*, *Al/Cu*). Показано, что типичная погрешность определения толщины и глубины залегания дискретных слоев составляет 10 – 15 нм в структурах толщиной несколько сотен нанометров. Относительная точность измерений не уступает другим методам, основанным на измерениях тока обратнорассеянных электронов в РЭМ, но достигается существенно более простыми средствами: наблюдением следа индуцированного ОРЭ осаждения углеводов на поверхности.

Таблица 6 – Сравнение точности определения толщины слоёв в многослойных структурах для различных методов

Толщина эксп., нм	Толщина (метод), нм	Ошибка, %
Метод измерения микроколец		
Al на Cu		
471 ± 14	414	12
321 ± 6	314	02
219 ± 4	183	16
114 ± 4	129	05
26 ± 4	57	119
Au на Si		
55	37	54
70	65	07
90	86	04
108	111	03
135	138	02
175	149	15
Метод электронной микротомографии [60]		
Al на Cu		
800	740 ± 30	7,5
400	470 ± 30	17,5
Cu на Al		
100	110 ± 5	10
50	84 ± 5	68

Заключение

Основные результаты работы можно суммировать следующим образом.

1. Исследованы два типа наноструктур (наностолбики и микрокольца), формирующихся в процессе индуцированного сфокусированным пучком электронов осаждения углеводородов. Изучение различий между результатами индуцированного осаждения на поверхностях тонких плёнок и массивных образцов позволило выявить определяющую роль обратнорассеянных электронов в установлении режима осаждения, соответствующего появлению на поверхности углеродных микроколец.
2. Предложена модель индуцированного электронами осаждения, связывающая процессы поверхностной диффузии углеводородов и формирования латерального распределения плотности тока обратнорассеянных электронов. Применение этой модели позволяет объяснить зависимость между смещением границы углеродного микрокольца и изменением основных параметров пучка первичных электронов (тока и энергии). Показано, что размер микрокольца, формирующегося на поверхности облучаемого электронами твёрдого тела, определяется удалённой от центра частью латерального распределения плотности тока обратнорассеянных электронов.
3. Произведено сравнение результатов компьютерного моделирования рассеяния электронов в твёрдых телах и экспериментального индуцированного осаждения микроколец на образцах различного химического состава. Установлено, что главным параметром твёрдого тела, определяющим латеральное распределение плотности тока обратнорассеянных электронов, является плотность.
4. Разработан оригинальный метод глубинного зондирования многослойных структур, основанный на установленной зависимости латерального распределения плотности тока обратнорассеянных электронов от элементного состава, плотности и толщины пересекаемых ими слоёв, а также параметров первичного пучка электронов, метод электронной нанотомографии. Возможности метода продемонстрированы на ряде конкретных систем (Au/C/Pt, Au/Si, Al/C/Si, Al/Cu). Показано, что типичная

погрешность определения толщины и глубины залегания дискретных слоев составляет 10 – 15 нм в структурах толщиной несколько сотен нанометров. Относительная точность измерений не уступает точности методов, основанных на измерении тока обратнорассеянных электронов в электронном микроскопе, но достигается существенно более простыми средствами.

5. Метод электронной нанотомографии применён для изучения нескольких серий образцов типа тонкий слой на массивной подложке с различной толщиной слоя. Изменение размера углеродного микрокольца с ростом толщины поверхностного слоя имеет линейный характер в диапазоне толщин, сравнимых по величине с протяжённостью объёма взаимодействия электронов в твёрдом теле аналогичного состава. Предложена формула, описывающая изменение размера микрокольца в зависимости от толщины поверхностного слоя.

Список сокращений и условных обозначений

РЭМ - Растровая электронная микроскопия, растровый электронный микроскоп

ОРЭ - Обратное рассеяние электронов, обратнорассеянный электрон

кОРЭ - Коэффициент обратного рассеяния электронов

ПЭ - Первичный электрон

ВЭ - Вторичный электрон

ВЭЭ - Вторичная электронная эмиссия

EBID - Electron Beam-Induced Deposition (Осаждение, индуцированное электронным пучком)

ЭТС - Электростатический тороидальный спектрометр

Список литературы

1. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. / Goldstein J. [и др.]. — 2003.
2. *Cohn A., Caledonia G.* Spatial Distribution of the Fluorescent Radiation Emission Caused by an Electron Beam // Journal of Applied Physics. — 1970.
3. *Oelgaet G., Werner U.* Kilovolt Electron Energy Loss Distribution in GaAsP // Physica status solidi (a). — 1984.
4. Experimental and theoretical study of energy dissipation profiles of keV electrons in polymethylmethacrylate / Shimizu R. [и др.] // Journal of Applied Physics. — 1975.
5. *Rishton S., Kern D.* Point exposure distribution measurements for proximity correction in electron beam lithography on a sub100 nm scale // Journal of Vacuum Science Technology. — 1987.
6. *Raghunathan A., Hartley J.* Influence of secondary electrons in high-energy electron beam lithography // Journal of Vacuum Science and Technology B. — 2013.
7. *Czaplewski D., Ocola L.* Variation of backscatter electron intensity // Journal of Vacuum Science and Technology B. — 2013.
8. Способ томографического анализа образца в растровом электронном микроскопе : 2453946 / Жданов Г. — заявл. 2012.
9. *Marton L.* Electron Microscopy of Biological Objects // Nature. — 1934.
10. *Ardenne M. von.* Das Elektronen-Rastermikroskop. Theoretische Grundlagen // Zeitschrift für Physik. — 1938.
11. *Ardenne M. von.* Das Elektronen-Rastermikroskop. Praktische Ausführung. // Zeitschrift für technische Physik. — 1938.
12. *Zworykin V. A., Hillier J., L. S. R.* A scanning electron microscope // ASTM Bulletin. — 1942.
13. *McMullan D.* An improved scanning electron microscope for opaque specimens. // Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers. — 1953.

14. *Everhart T. E., Thornley R. F. M.* Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents. // *Journal of Scientific Instruments*. — 1960.
15. *Stewart R. L.* Insulating Films Formed Under Electron and Ion Bombardment // *Physical Review*. — 1934.
16. *Ennos A.* The origin of specimen contamination in the electron microscope // *British Journal of Applied Physics*. — 1953.
17. *Christy R. W.* Formation of Thin Polymer Films by Electron Bombardment // *Journal of Applied Physics*. — 1960.
18. *Dorp W. F. van, Hagen C. W.* A critical literature review of focused electron beam induced deposition // *Journal of Applied Physics*. — 2008.
19. Electron-Beam-Induced Deposition as a Technique for Analysis of Precursor Molecule Diffusion Barriers and Prefactors / Cullen J. [и др.] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. — 2015.
20. *Ehrenberg W., King D.* The Penetration of Electrons into Luminescent Materials // *Proceedings of the Physical Society*. — 1963.
21. *Ehrenberg W., Franks J.* The Penetration of Electrons into Luminescent Material // *Proceedings of the Physical Society. Section B*. — 1953.
22. *Brewer G.* The application of electron/ion beam technology to microelectronics // *IEEE spectrum*. — 1971.
23. Computer-Controlled Resist Exposure in the Scanning Electron Microscope / Herzog R. F. [и др.] // *IEEE Transactions on Electron Devices*. — 1972.
24. *Bothe W.* Die Streuabsorption der Elektronenstrahlen // *Zeitschrift für Physik*. — 1929.
25. *Cosslett V., Thomas R.* The plural scattering of 20 keV electrons // *British Journal of Applied Physics*. — 1964.
26. *Cosslett V. E., Thomas R. N.* Multiple scattering of 5-30 keV electrons in evaporated metal films I. Total transmission and angular distribution // *British Journal of Applied Physics*. — 1964.
27. *Archard G.* Back Scattering of Electrons // *Journal of Applied Physics*. — 1961.
28. *Kanaya K., Okayama S.* Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets // *Journal of Applied Physics*. — 1972.

29. *Rau E., Robinson V.* An Annular Toroidal Backscattered Electron Energy Analyser for Use in Scanning Electron Microscopy // Scanning. — 1996.
30. *Schlichting F., Berger D., Niedrig H.* Thickness Determination of Ultra-Thin Films Using Backscattered Electron Spectra of a New Toroidal Electrostatic Spectrometer // Scanning. — 1999.
31. *Cosslett V., Thomas R.* Multiple scattering of 5-30 keV electrons in evaporated metal films II: Range-energy relations // British Journal of Applied Physics. — 1964.
32. *Cosslett V., Thomas R.* Multiple scattering of 5 - 30 keV electrons in evaporated metal films III: Backscattering and absorption // British Journal of Applied Physics. — 1965.
33. *Sim K., White J.* New technique for in-situ measurement of backscattered and secondary electron yields for the calculation of signal-to-noise ratio in a SEM // Journal of Microscopy. — 2005.
34. *Bishop H.* title // Proceedings of the 4th International Conference on X-ray Optics and Microanalysis / под ред. Castaing R., Deschamps P., Philibert J. — 1966.
35. *Heinrich K. F. J.* title // Proceedings of the 4th International Conference on X-ray Optics and Microanalysis / под ред. Castaing R., Deschamps P., Philibert J. — 1966.
36. *Shimizu R., Ding Z.-J.* Monte Carlo modelling of electron-solid interactions // Reports on Progress in Physics. — 1992.
37. *Herrmann R., Reimer L.* Backscattering coefficient of multicomponent specimens // Scanning. — 1984.
38. *Seah M., Dench W.* Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standart Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids // Surface and Interface Analysis. — 1979.
39. *Seiler H.* Secondary electron emission in the scanning electron microscope // Journal of Applied Physics. — 1960.
40. *Elliott S., Broom R., Humphreys C.* Dopant profiling with the scanning electron microscope - A study of Si // Journal of Applied Physics. — 2002.

41. Analytical electron microscopy and Auger electron spectroscopy study of low-temperature diffusion in multilayer chromium–copper–nickel–gold thin films / Danylenko M. [и др.] // *Thin Solid Films*. — 2003.
42. *Bishop H. E., Poole D. M.* A simple method of thin film analysis in the electron probe microanalyser // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 1973.
43. Accuracy of Film Thickness Determination in Electron Probe Microanalysis / Moller A. [и др.] // *Mikrochimica Acta*. — 1995.
44. EDX depth profiling by means of effective layers / Myint K. [и др.] // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. — 1998.
45. *Sempf K., Herrmann M., Bauer F.* First results in thin film analysis based on a new EDS software to determine composition and/or thickness of thin layers on substrates // EMC 2008 14th European Microscopy Congress 1–5 September 2008, Aachen, Germany, Volume 1: Instrumentation and Methods / под ред. Luysberg M., Tillmann K., Weirich T. — 2008.
46. Metallic thin film depth measurements by X-ray microanalysis / Ng F. [и др.] // *Applied Surface Science*. — 2006.
47. *Canli S.* Thickness Analysis of Thin Films by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : type / Canli S. — Middle East Technical University, 2010.
48. Film Thickness Measurements of SiO₂ by XPS / Mitchell D. [и др.] // *Surface and Interface Analysis*. — 1994.
49. *Geneg S., Zhang S., Onishi H.* Precision Thickness Measurement of Ultra-Thin Films via XPS // *Material Science Forum*. — 2003.
50. *Kim K. J., Park K. T., Lee J. W.* Thickness measurement of SiO₂ films thinner than 1 nm by X-ray photoelectron spectroscopy // *Thin Solid Films*. — 2006.
51. *Holloway P.* Thickness determination of ultrathin films by Auger electron spectroscopy // *Journal of Vacuum Science and Technology*. — 1975.
52. Auger Electron Spectroscopy: A Rational Method for Determining Thickness of Graphene Films / Xu M. [и др.] // *ACS Nano*. — 2010.
53. *Sutter P., Sutter E.* Thickness determination of few-layer hexagonal boron nitride films by scanning electron microscopy and Auger electron spectroscopy // *APL Materials*. — 2014.

54. *Haimovich J., Leibold K., Staudt G.* Estimating and Measuring Thickness of Thin Layers by Monte Carlo Simulation and Backscattered Electron Image Analysis // AMP Journal of Technology. — 1996.
55. *Dremova N., Yakimov E.* SEM characterization of multilayer structures // Vacuum. — 1991.
56. *Joy D. C.* Monte Carlo Modeling For Electron Microscopy And Microanalysis. — 1995.
57. Improvements to the design of an electrostatic toroidal backscattered electron spectrometer for the scanning electron microscope / Rau E. [и др.] // Review of Scientific Instruments. — 2002.
58. *Niedrig H., Rau E.* Information depth and spatial resolution in BSE microtomography in SEM // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. — 1998.
59. Усовершенствование электронного тороидального спектрометра для растворного электронного микроскопа и его новые применения в диагностике структур микро- и нанoeлектроники / Рау Э. [и др.] // Журнал технической физики. — 2013.
60. Comparison of experimental and Monte Carlo simulated BSE spectra of multilayered structures and "in-depth" measurements in a SEM / Rau E. [и др.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2002.
61. *Zhenyu T., Yueyuan X.* A Monte Carlo Study of the Thickness Determination of Ultra-Thin Films // Scanning. — 2002.
62. *Brewer A., Dibeler V.* Mass spectrometric analyses of hydrocarbon and gas mixtures // Journal of Research of the National Bureau of Standards. — 1945.
63. *Wolff R., Wolff G., McCloskey J.* Characterization of unsaturated hydrocarbons by mass spectrometry // Tetrahedron. — 1966.
64. CASINO V2.42 — A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users / Drouin D. [и др.] // Scanning. — 2007.
65. *Wentzel G.* Zwei Bemerkungen über die Zerstreuung korpuskularer Strahlen als Beugungserscheinung // Zeitschrift für Physik. — 1926.

66. *Murata K.* Spatial distribution of backscattered electrons on the scanning electron microscope and electron microprobe // *Journal of Applied Physics*. — 1974.
67. A Monte Carlo approach to the direct simulation of electron penetration in solids / Shimizu R. [и др.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 1976.
68. *Yoshikawa H., Shimizu R., Ding Z.-J.* On the radial distribution function for sub-kV backscattered electron diffraction from a disordered surface // *Surface Science*. — 1991.
69. *Bunyan P. J., Schonfelder J. L.* Polarization by mercury of 100 to 2000 eV electrons // *Proceedings of the Physical Society*. — 1965.
70. *Riley M. E., MacCallum C. J., Biggs F.* Theoretical Electron-Atom Elastic Scattering Cross Sections: Selected Elements, 1 keV to 256 keV // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. — 1975.
71. *Ichimura S., Shimizu R.* Backscattering correction for quantitative Auger analysis // *Surface Science*. — 1981.
72. *Reimer L., Krefting E.* Use of Monte Carlo Calculations in Electron Probe Microanalysis and Scanning Electron Microscopy // *National Bureau of Standards*. — 1976.
73. *Gauvin R., Drouin D.* A Formula to Compute Total Elastic Mott Cross-Sections // *Scanning*. — 1993.
74. Low-Energy Electron/Atom Elastic Scattering Cross Sections from 0.1–30 keV / Browning R. [и др.] // *Scanning*. — 1995.
75. *Reimer L., Lodding B.* Calculation and Tabulation of Mott Cross-Sections for Large-Angle Electron Scattering // *Scanning*. — 1984.
76. Calculations of Mott scattering cross section / Czyzewski Z. [и др.] // *Journal of Applied Physics*. — 1990.
77. *Salvat F., Jablonski A., Powell C.* ELSEPA—Dirac partial-wave calculation of elastic scattering of electrons and positrons by atoms, positive ions and molecules // *Computer Physics Communications*. — 2005.
78. *Reimer L.* Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis. — 1985.

79. Tables of energy losses and ranges of electrons and positrons. — 1964.
80. *Rao-Sahib T., Wittry D.* X-ray continuum from thick elemental targets for 10–50 keV electrons // *Journal of Applied Physics*. — 1974.
81. *Love G., Cox M., Scott V.* A versatile atomic number correction for electron-probe microanalysis // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 1978.
82. *Zhenyu T., Yancai H.* An Empirical Energy Loss Equation of Electrons // *Scanning*. — 2002.
83. *Luo S., Joy D.* An empirical stopping power relationship for low-energy electrons // *Scanning*. — 1989.
84. *Green A., Leckey R.* Scattering of 2-20 KeV electrons in aluminium // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 1976.
85. *Ding Z.-J., Shimizu R.* A Monte Carlo Modeling of Electron Interaction with Solids Including Cascade Secondary Electron Production // *Scanning*. — 1996.
86. *Gryziński M.* Classical Theory of Electronic and Ionic Inelastic Collisions // *Physical Review*. — 1959.
87. *Quinn J., Ferrell R.* Electron Self-Energy Approach to Correlation in a Degenerate Electron Gas // *Physical Review*. — 1958.
88. *Ding Z., Tang X., Shimizu R.* Monte Carlo study of secondary electron emission // *Journal of Applied Physics*. — 2001.
89. *Lowney J.* Monte Carlo Simulation of Scanning Electron Microscope Signals for Lithographic Metrology // *Scanning*. — 1996.
90. *Powell C.* Cross sections for ionization of inner-shell electrons by electrons // *Reviews of Modern Physics*. — 1976.
91. *Penn D.* Electron mean-free-path calculations using a model dielectric function // *Physical Review B*. — 1987.
92. *Ding Z.-J., Shimizu R.* Inelastic collisions of kV electrons in solids // *Surface Science*. — 1989.
93. Analytical and Numerical Approaches to Calculating the Escape Function for the Emission of Medium-Energy Electrons from Uniform Specimens / *Bakalečnikov L. A. [и др.]* // *Technical Physics*. — 2001.

94. *Жданов Г.* О скорости углеводородного загрязнения объектов в микронанодовых системах // *Поверхность*. — 1983.
95. Kinetics of Carbon Nanopillar Formation on a Pyrolytic Graphite Surface during Reactions Induced by a Focused Electron Beam / Zhdanov G. [и др.] // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences*. — 2013.
96. Influence of sub-100 nm scattering on high-energy electron beam lithography / Anderson E. [и др.] // *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. — 2001.
97. *Czaplewski D., Holt M., Ocola L.* The range and intensity of backscattered electrons for use in the creation of high fidelity electron beam lithography patterns // *Nanotechnology*. — 2013.
98. *Smith D., Fowlkes J., Rack P.* A nanoscale three-dimensional Monte Carlo simulation of electron-beam-induced deposition with gas dynamics // *Nanotechnology*. — 2007.
99. *Smith D., Fowlkes J., Rack P.* Simulating the effects of surface diffusion on electron beam induced deposition via a three-dimensional Monte Carlo simulation // *Nanotechnology*. — 2008.
100. *Hollenshead J., Klebanoff L.* Modeling radiation-induced carbon contamination of extreme ultraviolet optics // *Journal of Vacuum Science Technology B*. — 2006.
101. *Zhdanov G. S., Lozhkin M. S., Manukhova A. D.* Controlling the Growth Dynamics of Carbon Nanotips on Substrates Irradiated by a Focused Electron Beam // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. — 2014. — Vol. 78, no. 9. — P. 881–885.
102. Design High-Efficiency Si Nanopillar-Array-Textured Thin-Film Solar Cell / Wong S. M. [и др.] // *IEEE Electron Device Letters*. — 2010.
103. Biophysical Model of Bacterial Cell Interactions with Nanopatterned Cicada Wing Surfaces / Pogodin S. [и др.] // *Biophysical Journal*. — 2013.
104. *Rykaczewski K., White W., Fedorov A.* Analysis of electron beam induced deposition (EBID) of residual hydrocarbons in electron microscopy // *Journal of Applied Physics*. — 2007.

105. *Liu Z.-Q., Mitsuishi K., Furuya K.* A dynamic Monte Carlo study of the in situ growth of a substance deposited using electron-beam-induced deposition // *Nanotechnology*. — 2006.
106. *Zhdanov G. S., Lozhkin M. S., Manukhova A. D.* Anomalous asymmetry of carbon nanopillar growth on both sides of a thin substrate irradiated with a focused electron beam // *Journal of Surface Investigation*. — 2017. — No. 9. — P. 969–972.
107. *Chang T.* Proximity effect in electronbeam lithography // *Journal of Vacuum Science and Technology*. — 1975.
108. *Müller K.* Speed-controlled electron-microrecoder, 1 // *Optik*. — 1971.
109. *Watson J.* An Effect of Electron Bombardment upon Carbon Black // *Journal of Applied Physics*. — 1947.
110. *Hillier J.* On the Investigation of Specimen Contamination in the Electron Microscope // *Journal of Applied Physics*. — 1948.
111. Surface diffusion of n-alkanes on Ru(001) / Brand J. L. [и др.] // *Journal of Chemical Physics*. — 1990.
112. *Fichthorn K., Miron R.* Thermal Desorption of Large Molecules from Solid Surfaces // *Physical Review Letters*. — 2002.
113. *Zhdanov G. S., Lozhkin M. S.* A new approach to probing the depths of multilayer structures in SEM // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. — 2015. — Vol. 79, no. 11. — P. 1340–1344.
114. *Dapor M.* Monte Carlo simulation of backscattered electrons and energy from thick targets and surface films // *Physical Review B*. — 1992.

SAINT-PETERSBURG UNIVERSITY

Manuscript Copyright

Lozhkin Maksim Sergeevich

**Backscattering of Medium-Energy Electrons in Solids and their
effect on the processes of hydrocarbons induced deposition**

Scientific specialty 1.3.8. Physics of Condensed Matter

Dissertation is submitted for the degree of Candidate of Physical and Mathematical
Sciences

Translation from Russian

Scientific Advisor:
Doctor of Physical and Mathematical Sciences
Chizhov Yuri Vladimirovich

St. Petersburg — 2023

Table of contents

	p.
Introduction	4
Chapter 1. Literature review	10
1.1 Scanning electron microscopy methods	10
1.1.1 Interaction area and information depth	12
1.1.2 Penetration of an electron beam into a solid body	15
1.1.3 Electron backscattering (BSE) and secondary electron emission (SE)	19
1.2 Methods of layer-by-layer analysis of samples	25
1.2.1 Analysis of sample structure using X-rays	27
1.2.2 Methods for analyzing multilayer samples using scattered electrons	30
Chapter 2. Experimental methods	37
2.1 Description of the experimental setup	37
2.2 Growing of carbon nano- and microstructures under irradiation with a stationary electron beam	39
2.3 Preparation of multilayer samples	40
2.4 Getting cross sections	43
Chapter 3. Theoretical research methods	45
3.1 Choice of differential cross sections for elastic and inelastic scattering	45
3.1.1 Models of elastic scattering of electrons	46
3.1.2 Inelastic collisions and energy losses	50
3.2 Software for modeling electron scattering in solids <i>Electron Scattering. BSE</i>	55
Chapter 4. Results and their discussion	65
4.1 Study of the formation mechanism of carbon micro- and nanostructures under continuous irradiation with a stationary electron beam	65
4.1.1 Deposition of nanopillars in the reaction rate-limited mode	67

4.1.2	Deposition of micro-rings in a mode limited by mass transfer . . .	75
4.2	Investigation of the dependence of the size of the BSE emission region on the thickness and composition of layers in multilayer structures . . .	104
4.2.1	Two-layer structures	107
4.2.2	Structures containing more than two layers	119
4.2.3	Prospects for nanotomography	120
4.3	Comparison of the obtained results with the results based on the measurement of the BSE current	120
Conclusion		123
List of abbreviations and conventions		125
Bibliography		126

Introduction

The study of the structure, composition and physical properties of the surface and layers of solids located at a shallow depth is of fundamental interest for many branches of physics and technology. This problem is solved by various methods. Among them, one of the central places belongs to methods that use the irradiation of samples with a beam of accelerated electrons. Irradiation is accompanied by the emission of electrons and photons with different energies, the detection of which provides a variety of information [1]. The flow of particles emerging from the surface of a massive sample contains backscattered electrons (BSE). These are electrons that, after one or several large-angle scattering events, reversed their direction of motion and left the sample. The BSE energy lies in the range from the initial energy E_0 to 50 eV. The lower boundary conditionally separates the BSE from secondary electrons (SE). A beam of scattered electrons fills the region, which is called the "interaction volume". The length of this region along the beam axis coincides with the electron path length. The maximum depth z_m of the BSE exit is less than the path length, since the electrons that have reached this depth must retain a significant part of the initial energy in order to return to the surface. The width of the BSE beam is determined by the maximum distance r_m from the point of incidence of the primary beam to the intersection points of the BSE trajectories with the sample surface. The value of the $\frac{r_m}{z_m}$ ratio determines the shape of the BSE emission region.

The intensity of the BSE flow from the surface of an inhomogeneous sample, consisting of two or more layers of different materials, depends on the composition, thickness, and relative position of the discrete layers. This dependence makes it possible to use measurements of the backscattering coefficient to solve an important practical problem, namely, to determine the thickness of coatings deposited on a massive substrate. The composition and thickness of the near-surface layers of the sample affect not only the BSE current, but also the shape and extent of the emission region, and much more strongly than the current. In this regard, it seems possible to facilitate the interpretation of information by replacing (or supplementing) the traditional measurements of the BSE current with measurements of the linear dimensions of the emission region. At first glance, it is much more difficult to determine the extent of the BSE emission region than to measure their current. Only a few works are known to deter-

mine the shape of an electron beam scattered in gases or solids [2–4]. An intractable problem is the experimental determination of the depth of the BSE emission. At the same time, the measurement of the characteristic value of the lateral spread of the BSE does not encounter fundamental difficulties. For this purpose, a resist film is applied to the sample and the displacement of the border of the illuminated and developed resist is determined with a successive increase in the beam current [5–7]. Such measurements make it possible to optimize the beam sweep program during sample processing by electron lithography. Recently, a method for measuring the radial distribution of the BSE, free from the above disadvantages [8], has been proposed. The main idea is to replace the resist with a layer of adsorbed hydrocarbons, whose molecules, like those of the resist, undergo radiation-chemical transformations. Adsorbed hydrocarbons are present on the surface of all samples placed in the SEM chamber at a typical residual gas pressure of $10^{-6} - 10^{-7}$ Torr. When the sample is irradiated with a focused electron beam, the molecules diffuse to the point of incidence of the beam and, falling into the zone of emission of the BSE, decompose, which ultimately leads to the formation of an annular layer of amorphous carbon. The diameter of the carbon ring depends on the local current density and can serve as a measure of the width r_m of the lateral propagation of the BSE. The emission depth z_m can be found, if necessary, using simulation results or semi-empirical analytical relations relating z_m to r_m .

Thus, the measurement of the spatial distribution of the BSE makes it possible to check the correctness of various models of electron scattering and is an intermediate step on the way to the analysis of the deep structure of the sample.

Aim dissertation work is to elucidate the features of electron backscattering, which can be used to study the internal composition of solids, in particular, those that are inhomogeneous in composition.

To achieve this goal, it was necessary to solve the following **tasks**.

1. Development of methods for studying the lateral distribution of the BSE, combining direct measurements with the simulation of electron trajectories by the Monte Carlo method, and apply them to samples that are inhomogeneous in depth.
2. Comparison of estimates of the size and shape of the BSE cloud in inhomogeneous samples, obtained using different scattering models, and substantiation of the choice of the optimal model for the scattering of a beam of accelerated electrons in a solid body.

3. Experimental study of the patterns of formation of carbon micro- and nanostructures on surfaces irradiated by a sharply focused electron beam.
4. Search for a correlation between the diameter of carbon microrings and the depth distribution of discrete layers of a sample that differ in elemental composition and density of materials.
5. Estimation of the relative contribution of secondary electrons to the expansion of the effective zone of radiation action of a nanometer electron beam.

Novelty:

For the first time, the size and shape of the BSE cloud in inhomogeneous samples were determined by direct measurements of the diameter of carbon microrings in combination with Monte Carlo simulation of electron trajectories.

For the first time, analytical dependences of the extent of the lateral propagation of the BSE on the thickness of coatings deposited on massive substrates have been obtained. It is shown that the type of dependence is determined by the ratio of the density of the materials of the substrate and the surface layer.

For the first time, the coincidence of the maximum length of the BSE trajectories, calculated on the basis of the model of diffuse scattering from a point source, with the maximum length of the electron path, measured in experiments on the transmission of an electron beam through thin films, was noted.

For the first time, a linear nature of the increase in the depth of the BSE emission from inhomogeneous samples with an increase in the average reciprocal density of the layers crossed by the BSE has been revealed.

Influence of study. A technique for non-destructive testing and measurement of the thickness of single-layer and multilayer thin coatings deposited on massive substrates has been proposed and tested. Such coatings are used in various fields of technology. Carrying out measurements does not require preliminary production of a series of standards certified by other methods. The proposed technique is several times less sensitive to cathode emission fluctuations than the techniques based on the measurement of the BSE current.

Methods. We used a comprehensive approach to studying the phenomena of electron scattering and induced deposition on the surface of inhomogeneous samples, which includes a theoretical study using computer simulation of electron scattering by the Monte Carlo method and a set of practical preparation methods (vacuum thermal evaporation, vacuum ion sputtering), microrelief studies (scanning electron microscopy,

scanning probe microscopy) and verification of the internal structure (formation of a cross section) of multilayer structures. A non-destructive analysis of the internal structure of inhomogeneous samples was also carried out using a new experimental method based on the phenomenon of hydrocarbon deposition induced by an electron beam.

Basic depositions submitted for defense:

1. The method of induced deposition of a precursor by a focused medium-energy electron beam makes it possible to implement the targeted formation of ring nanostructures on the surface.
2. The model of induced deposition, which relates the diffusion flow of hydrocarbon molecules to the part of lateral distribution of the current density of backscattered electrons remote from the center, makes it possible to explain the change in size of ring structures depending on the parameters of primary electron beam.
3. The density of a solid body is the main physical characteristic that determines the shape and extent of the cloud of backscattered electrons on its surface.
4. The nature of the dependence of microring size on layer thickness for the layer deposited on the massive substrate is determined by the densities ratio of the layer materials and the substrate material. The size of the ring increases monotonically when the density of the layer material is less than the density of the substrate material, and decreases linearly in the opposite case.

Reliability of the results of computer simulation of the processes of electron scattering in a solid are confirmed by their compliance with the predictions of theoretical models and the simulation results obtained by other authors for standard samples.

The reliability of measurements of the dimensions of carbon microrings is ensured by their reproducibility for samples of the same composition, as well as by a sufficient amount of accumulated material.

The reliability of the results of measuring the thicknesses of layers of multilayer structures is confirmed by their agreement with the results of measurements carried out on cross sections of inhomogeneous samples using modern high-precision equipment *Zeiss CrossBeam 1540XB*.

The established dependence of the maximum length of the BSE trajectories on the density and elemental composition of the samples is consistent with the semi-empirical relations widely used in the literature, obtained by analyzing the passage of accelerated electrons through thin films.

Probation. The main results of the work were reported at the following conferences and seminars:

1. Zhdanov G.S., Lozhkin M.S. A new approach to deep probing of multilayer structures in SEM // In the book: Modern methods of electron and probe microscopy in the study of nanostructures and nanomaterials: abstracts. report 25th Russian Conference on Electron Microscopy, v.1 — Chernogolovka, 2014. — Chernogolovka, publishing house Chernogolovka, 2014.
2. Transient stage of nanopillar growth by focused electron beam induced deposition of carbon / Manukhova A.D., Lozhkin M.S., Zhdanov G.S.// In book: The 4th International Scientific Conference «State-of-the-art Trends of Scientific Research of Artificial and Natural Nanoobjects»: abstract report conf. — St. Petersburg, 2014. — St. Petersburg, publishing house of St. Petersburg State University, 2014
3. Dynamics of carbon nanopillar growth on bulk and thin substrates irradiated by a focused electron beam / Zhdanov G.S., Manukhova A.D., Lozhkin M.S. // in book: Nanotech 2014 Vol.1 «Nanotechnology 2014: Graphene, CNTs, Particles, Films & Composites»: abstract report conf. – 2014
4. Zhdanov G.S., Lozhkin M.S. Visualization of subsurface nanostructures in SEM and determination of their position in the depth of the sample. report conf. — Chernogolovka, 2015. — Chernogolovka, publishing house Chernogolovka, 2015.
5. Reconstruction of a focused e-beam profile in amorphous carbon using diffusion of n-alkane molecules along carbon nanopillar sidewalls / Zhdanov G.S., Lozhkin M.S. //in book: International Conference "Diffusion fundamentals VII": abstract. report conf. – Chernogolovka, 2017. — Chernogolovka, publishing house Chernogolovka, 2017.

Author contribution. Experimental results describing the behavior of nanopillars on massive substrates were obtained by the author jointly with G. S. Zhdanov and A. D. Manukhova with the direct participation of the author. The results reflecting the behavior of nanopillars on thin films and microrings on massive homogeneous and inhomogeneous samples were personally obtained by the author. The preparation of thin films of amorphous carbon, massive substrates and multilayer samples by vacuum thermal evaporation of Au/Si , Al/Cu , C/Pt , on which the main part of the work was performed, was carried out personally by the author. The fabrication of a series of C/Pt

multilayer samples by vacuum ion sputtering was carried out by V. Yu. Mikhailovsky under the guidance of the author. The author took an active part in the discussion, analysis and interpretation of experimental results, as well as the preparation of publications on the topic of the work. In addition, the author personally performed computer simulation of electron scattering processes and performed subsequent calculations to determine the thickness of the layers using electron nanotomography.

Publications. The main results on the topic of the dissertation are presented in 8 publications, 3 of which were published in journals included in the Web of Science citation system:

1. Controlling the Growth Dynamics of Carbon Nanotips on Substrates Irradiated by a Focused Electron Beam / G.S. Zhdanov, A.D. Manukhova, M. S. Lozhkin // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. — 2014. — Vol. 78, Num. 9. — p. 881-885.
2. A new approach to probing the depths of multilayer structures in SEM / G.S. Zhdanov, M. S. Lozhkin // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. — 2015. — Vol. 79, Num. 11. — p. 1340–1344.
3. Anomalous Asymmetry of Carbon Nanopillar Growth on Both Sides of a Thin Substrate Irradiated with a Focused Electron Beam / G.S. Zhdanov, M. S. Lozhkin, A.D. Manukhova // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Technique. — 2017. — Vol. 11, Num. 5. — p. 969-972.

5 studies are presented in the abstracts of reports, the list of which is given in the previous paragraph.

Scope and structure of the study. The dissertation consists of an introduction, four chapters and a conclusion. The full scope of the dissertation is 134 pages with 53 images and with 6 tables. The list of references contains 114 cites.

Chapter 1. Literature review

1.1 Scanning electron microscopy methods

The discovery of the electron by Thomson J. J. in 1898, together with subsequent experimental studies by Rutherford E., which made it possible to create the first structured models of matter, posed a serious problem for the scientific community to observe microobjects. De Broglie L. in 1927 played a special role on the way to solving this problem. This opened up to researchers the fundamental possibility of using electrons as a probing effect on a sample, similar to a beam of visible light photons in optical microscopy. The advent of electron microscopy, no doubt, served as a huge impetus for the development of countless areas of scientific research, one way or another connected with the observation of microobjects. The creation of the first electron microscope prototypes was carried out in 1931 by Ruska E. and Knoll M. in Germany, in 1934 by Marton L. [9] in Belgium, and in 1939 - by a group of scientists led by Vertsner V.N. in USSR.

The first electron microscopes were of the transmission type and, in addition to many technical difficulties associated with the operation of focusing systems, produced a strong destructive effect on the irradiated sample, associated, in particular, with heating the sample under study. In 1938 von Ardenne M. [10; 11] created a prototype of the first scanning transmission microscope that scanned an electron beam along a sample. This approach made it possible to distribute the electron density over the scanning area, thereby reducing the degree of impact at each irradiated point. The continuation of the development of the ideas of scanning (scanning) electron microscopy (SEM) was carried out by a group of scientists led by Zworykin V.A. [12]. The device they created made it possible to achieve a resolution of 50nm, which was significantly inferior to the limiting capabilities of the transmission electron microscopes actively developed at that time. In this regard, the method of scanning electron microscopy was considered unpromising and the corresponding studies were stopped. The further development of the SEM is closely related to the name of Oatley C.W., who formulated the thesis that solving many problems does not require high resolution at all, and all the necessary information about the sample can be obtained by working at moderate magnification. The

work of Otley and his students played a key role in the development and, most importantly, in the dissemination of the technique of scanning electron microscopy. One of the first successful steps in this direction was the creation of a scanning electron microscope and the acquisition of the first images of a pseudo-three-dimensional surface relief formed from a signal of low-energy secondary electrons [13] by one of Otley's students, McMullan D. Special mention deserves the work on the creation of a more advanced secondary electron detector, produced by two more students of Otley, Everhart T. E. and Thornley R. F. M. [14]. Replacing the electron multiplier with a combination of a scintillator and a photomultiplier for electron detection allowed them to significantly improve the signal-to-noise ratio and increase the magnitude of the original signal. The progress achieved has made it possible to confidently state that scanning electron microscopy is a competitive technique with undeniable advantages: ease of sample preparation, high depth of field, clarity and ease of interpretation of the resulting images, as well as flexibility in terms of the size and types of samples under study.

Since the advent of the first electron microscopes, one side effect of observing samples has been electron-induced deposition, first noticed by Stewart R.L. in 1934 [15]. The appearance of a precipitate on the surface of samples under electron irradiation was considered exclusively as a negative factor. The nature of its occurrence was determined by Ennos A. E. [16], who established the predominantly carbon composition of the sediment. The mechanism of pollution formation proposed by him consists in the adsorption of hydrocarbons, which are present in the composition of atmosphere of the residual gases of SEM vacuum chamber, on the surface of the sample. The action of electrons on these adsorbed molecules leads to the formation of an experimentally observed carbon film. A variety of methods have been used to combat carbon contamination, including cooling the interior of the vacuum chamber to prevent condensation of hydrocarbons on the sample, and the use of oil-free (predominantly mercury) pumps for vacuum systems. Only in 1960 Christy R. W. [17] showed the possibility of using induced deposition for controlled creation of a microrelief on the sample surface by irradiating it with an electron beam in the presence of vapors of organoelement compounds. This idea formed the basis of a technique known as electron beam-induced deposition (*Electron Beam – Induced Deposition (EBID)*). Currently, the processes underlying this method of changing the surface microrelief [18; 19] are being actively studied. The *EBID* technique involves the use of various precursors to create nanostructures of a given chemical composition. At the same time, hydrocarbon molecules present in the

chamber of any serial SEM can be used as a precursor for carbon deposition without the need to introduce an additional source of material. In this paper, we propose an original method for recording the spatial (radial) distribution of the current density of backscattered electrons using induced hydrocarbon deposition. It makes it possible to judge the internal structure of inhomogeneous samples from the shape of the carbon deposit formed on the surface during irradiation. The application of the method requires an understanding of the basic processes associated with the scattering of an electron beam in a solid, which will be discussed below.

1.1.1 Interaction area and information depth

The appearance of the interaction region is related to the behavior of the incident electron beam penetrating deep into the sample through the surface. In the process of motion, the flow of incident electrons interacts with the sample. Some of these electrons can be scattered by atoms of the crystal lattice or electrons of matter. As a result of scattering by heavy atoms, moving electrons deviate from their original direction. This leads to expansion and density redistribution in the initially focused directed electron flow. The interaction of primary electrons with the electrons of matter, in turn, is accompanied by the transfer of energy and momentum. The primary electron slows down, and the transferred energy can be spent on the generation of secondary irradiation products. The totality of the mentioned processes of interaction with matter leads to the formation of an electron density distribution along the direction of the incident beam. The volume that limits this distribution is called the interaction area.

The idea of the size and shape of the interaction region is of great importance for the analysis methods associated with the use of probing electron irradiation of the sample. The rapid development of such techniques served as an impetus for a number of experimental and theoretical studies on this topic.

One of the traditional methods for studying the volume of interaction is the observation of luminescence that occurs when phosphorites are irradiated with a focused electron beam. This method was most successfully used by a group of scientists led by Ehrenberg W. in the 1950s [20; 21]. The radiation that appears along the entire trajectory of the electron in the sample is a consequence of the inelastic scattering of primary

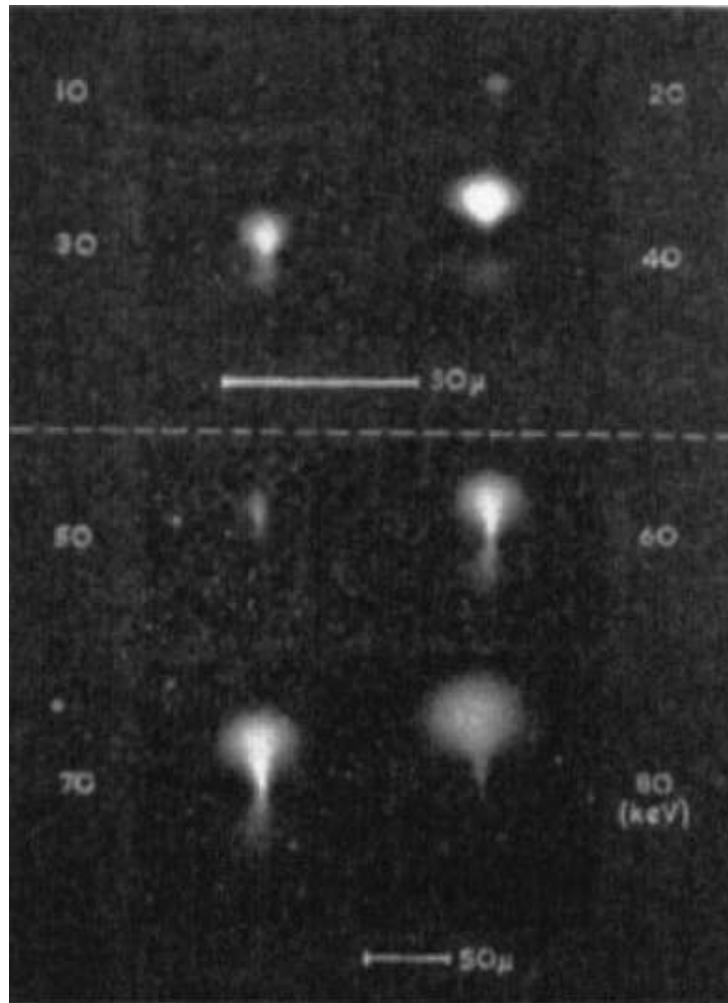


Fig. 1.1 — Photographs of polystyrene obtained by irradiation with an electron beam with energies from 10 keV to 80 keV. Data from [20]

electrons and the associated excitation of the atoms of the substance. The radiative relaxation of emerging excited states reflects the path of an electron in a substance and can be recorded by a camera. Examples of photographs reflecting the results of luminescence observation upon irradiation of polystyrene with a focused electron beam with energies from 10 keV to 80 keV are shown in Fig. 2. 1.1.

In the early 1970s, Brewer G.R.[22], and a year later, a group of scientists with the participation of Everhart T. E. [23], used electronic resists to observe the interaction region. An electron resist, such as polymethyl methacrylate (PMMA), is characterized by a change in solubility depending on the dose of electron irradiation. Chemical etching of PMMA after exposure to a focused electron beam leads to the appearance of a cavity in the resist layer. The results of etching (Fig.1.2) are presented by a series of PMMA profile images with the same exposure time by an electron beam with an initial energy of 20 keV, but different etchant exposure times. Using the well-known property of the resist, which consists in the fact that those areas that are most exposed to electrons

dissolve the fastest, the dependence of the shape of the cross section of the interaction volume on the value of the current density was obtained.

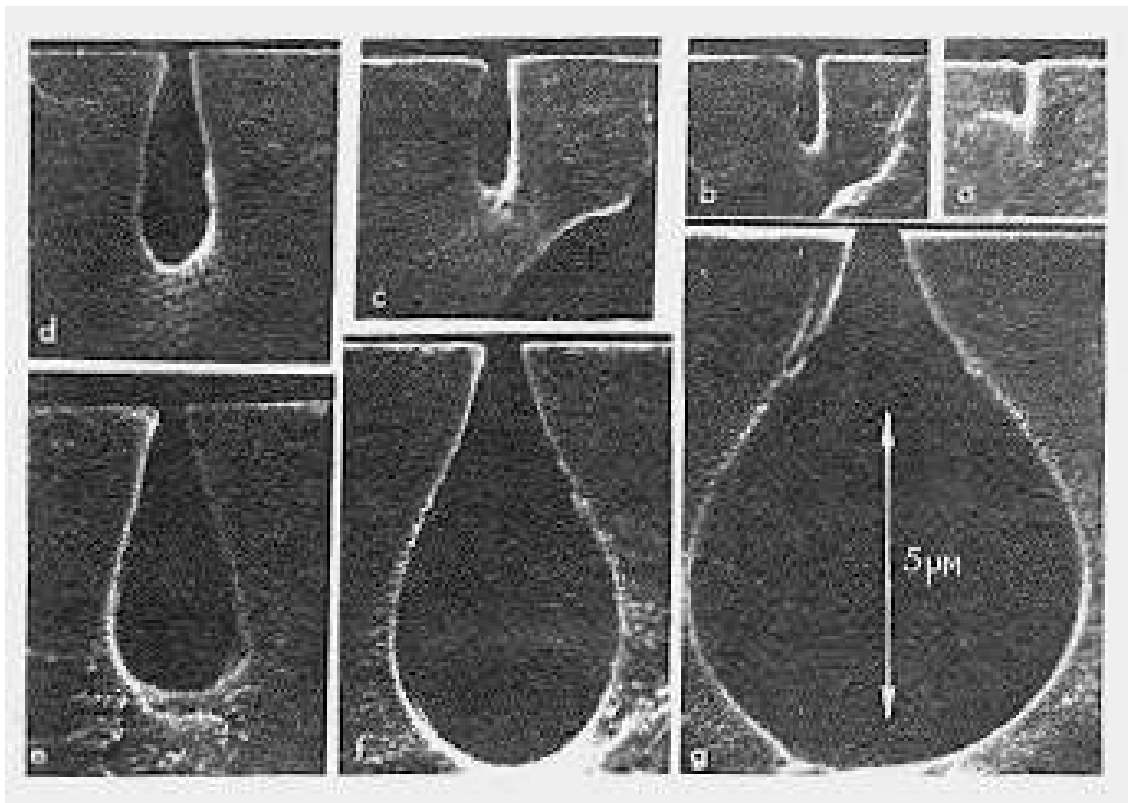


Fig. 1.2 — Cross-section images of etched PMMA after electron irradiation with a beam with an initial energy of 20 keV at various exposure doses [23]

Images corresponding to the initial stages of etching (Fig. 1.2 *a – c*) are cylindrical cavities located directly below the point of incidence of the electron beam. However, with an increase in the etching time (Fig. 1.2 *d – f*), the PMMA regions that are less damaged by electrons are involved in the process, which leads not only to an increase, but also to a change in the shape of the interaction region up to a pear-shaped one (Fig. 1.2 *g*). The spot diameter of the focused electron beam in the experiment was about $1\mu\text{m}$, and the resulting dimensions of the interaction region in each of the directions are several micrometers.

Further development of ideas about the interaction region is associated with the development of computer simulation of electron scattering by the Monte Carlo method. The next chapter of this work is devoted to discussing the possibilities of using this research method.

1.1.2 Penetration of an electron beam into a solid body

The propagation of electrons in a solid is an important problem from the point of view of methods for analyzing internal properties. The study of the penetration and propagation of an electron beam is an extremely important task. From the point of view of the practical use of electron microscopy, the assessment of the actual resolution of methods for analyzing both surface and internal properties of a sample is based on the shape of the interaction volume formed during the propagation of an electron beam.

The size and shape of the interaction region are determined by the behavior of the electron beam when it enters the subsurface layers of matter. The nature of the motion of accelerated electrons inside a solid body changes as the penetration depth increases. When passing through matter, an electron undergoes many scattering events, which deviate it from its initial direction, and also lead to energy losses. Multiple electron collisions change the nature of the electron beam propagation in the sample. The number of elastic scattering events is a convenient characteristic for designating the boundaries of the stages of electron propagation in a sample. Three main stages can be distinguished, successively replacing each other as the depth of electron penetration increases. The initial stage of plural scattering is replaced by multiple scattering after 20 – 30 collisions. According to the theory proposed by Bothe W in 1929 [24], in the multiple scattering regime, the angular distribution of electrons passing through a layer of matter is described by a two-dimensional Gaussian function. In this case, the part of the beam scattered per unit solid angle in the θ direction is given by the equation

$$N(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0 d\Omega} = (2\pi\lambda_B^2)^{-1} \exp\left(-\frac{\theta^2}{2\lambda_B^2}\right), \quad (1.1)$$

where I_0 is the primary beam current, $I(\theta)$ is the current collected in the solid angle $d\Omega$. Integrating the equation (1.1) over the deflection angle, we obtain the fraction of electrons collected inside the cone with the θ solution centered at the beam incidence point

$$\eta_\theta = \int_0^\theta N(\theta) 2\pi\theta d\theta = 1 - \exp\left(-\frac{\theta^2}{2\lambda_B^2}\right),$$

where $2\lambda_B^2$ is the rms scattering angle for the Gaussian distribution, and λ_B is the most probable deflection angle. There are several approximations for describing the depen-

dence of λ_B on the layer thickness, which more or less exactly correspond to the experimental data obtained by Cosslett V. E. and Thomas R. N. in 1964 [25]. An example is the expression proposed by Bothe:

$$\lambda_B^2 = \left(\frac{4Z}{E_0} \right)^2 \frac{\rho x}{A} 10^{10},$$

where the unit of E_0 is eV, and λ_B is rad, the atomic weight A is expressed in a.m.u., the density is ρ to $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$, and the thickness of x to cm.

The fraction of electrons η_D passing through a layer of thickness x under multiple scattering conditions obeys the well-known Lambert law:

$$\eta_D = \exp(-\mu_B x), \quad (1.2)$$

where the absorption coefficient μ_B is expressed in terms of the most probable deflection angle λ_B as

$$\mu_B = 1.3 \frac{\lambda_B^2}{x} = 2.0 \frac{\rho Z^2}{A E_0^2} 10^{11}.$$

The linearity of the dependence $\log \eta_D(x)$ can be taken as a criterion for the formation of the multiple scattering regime. On Fig. 1.3 reflects the behavior of the transmittance versus the mass thickness of the scattering layer for gold, obtained experimentally by Cosslett and Thomas [26]. The beginning of the linear section is indicated by the dotted line MS .

Starting from a certain thickness of the scattering layer, the behavior of $\log \eta_D(x)$ ceases to obey a linear law. corresponds to electron diffusion The number of collisions required to achieve it varies from 50 – 60 for heavy elements (Au, Pt) to 80 – 90 for light ones (Al, Cu). electron beam obeys the laws of electron diffusion, called the depth of total diffusion. Using Bethe's continuous deceleration model to account for energy losses, in 1961 Archard [27] proposed a theory called the diffusion model. According to this model, electrons can move in any direction from the point of complete diffusion at a depth of X_d in such a way that the total path length of each of them is equal to the mean path length R (Fig. 1.4). The sector of the circle intersecting with the surface of the sample corresponds to the escape of backscattered electrons.

The key quantity for the electron diffusion model is the total diffusion depth. At this depth, according to Bothe's theory, the most probable deflection angle of an electron reaches its maximum value. Bothe's definition of the start of diffusion is that the

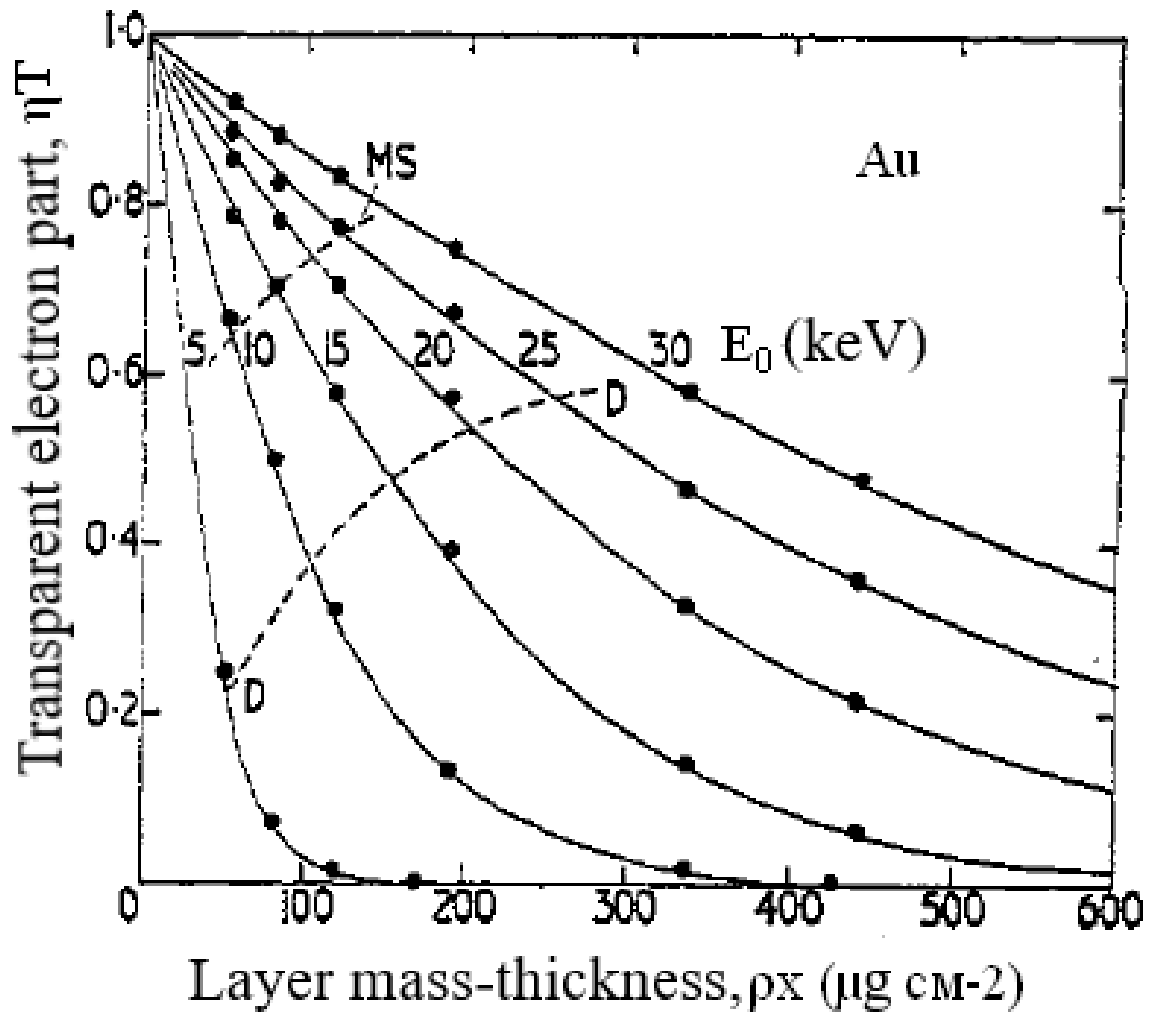


Fig. 1.3 — Dependence of the logarithm of the transmittance on the mass thickness of the gold layer. The dotted line MS corresponds to the establishment of the multiple scattering regime, the dotted line D - to the electron diffusion regime [26]

transmittance is $1/e$. Later studies by scientific groups led by Cosslett V.E. (1964)[25] and Kanaya K. (1972) [28] showed that the results of calculations obtained according to Bothe's theories differ quite strongly from the experimental data of measurements of the electron scattering parameters. In this regard, another method was first proposed for determining the depth of total diffusion. It is based on the observation that the direction of electron movement is independent of the initial direction of their movement. The $\eta_T = 0.5$ criterion following from this observation reflects the fact that half of the electrons move up and the other half move down. Kanaya K., in turn, modified the electron diffusion model. The use of the model modified by him made it possible to obtain results that were in better agreement with the results of experimental studies and Cosslett's calculations. This model is similar to the Archard model, but the depth of

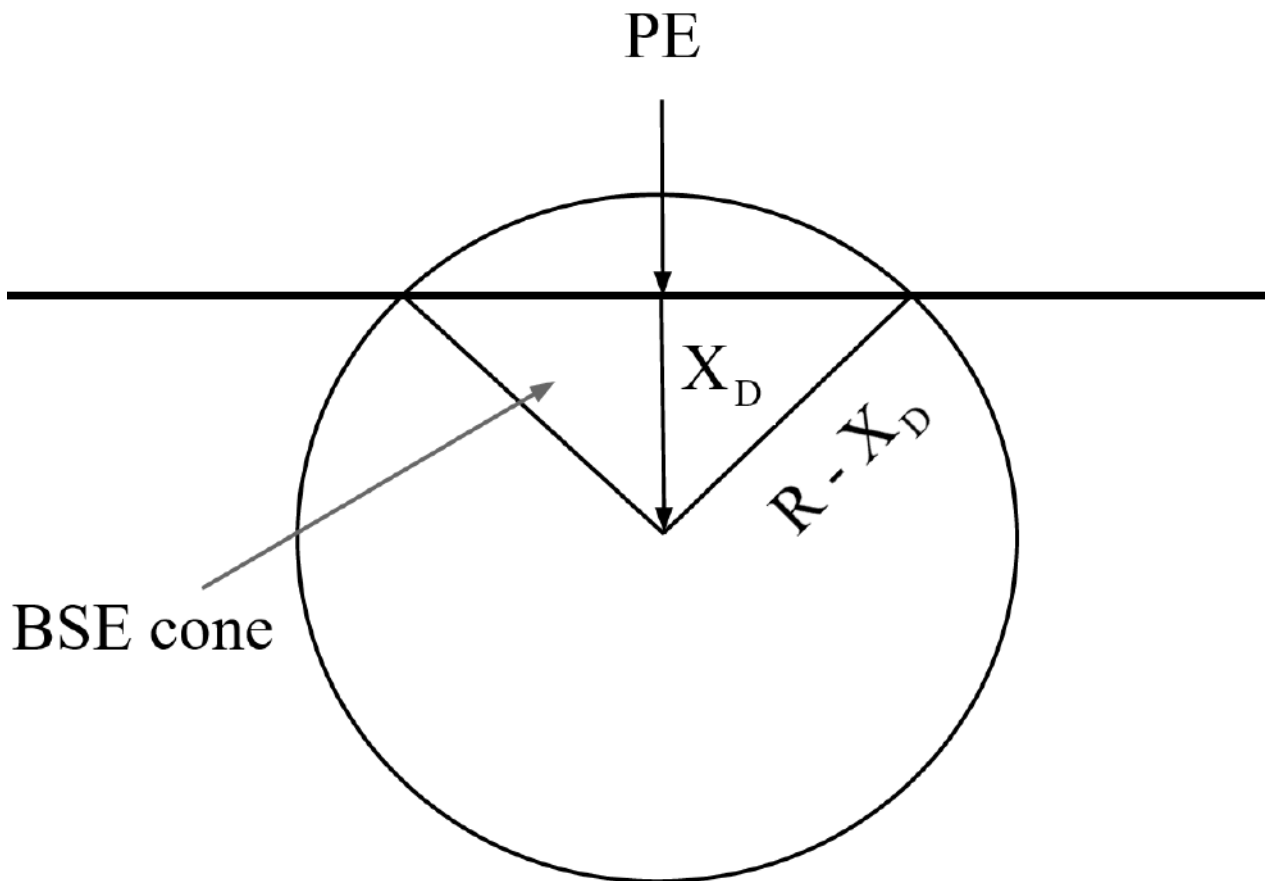


Fig. 1.4 — Scheme of accelerated electron beam propagation in matter (Archard model) [27]

total diffusion is replaced by the depth of the greatest energy loss. The picture of the distribution of electrons in the sample, obtained using the Kanaya model, also agrees better with the experimental images of the electron cloud and the electron resist after irradiation.

One of the most significant quantities that determine electron scattering in a substance is the penetration depth of the electron beam. Estimation of this depth is an important task, in particular, related to the determination of the resolution of methods for deep analysis of solids.

The approach used in 1972 by a group of Japanese scientists led by Kanaya to calculate the penetration depth of electrons [28] is related to the study of energy absorption when moving along the normal to the surface. It allows one to estimate the maximum penetration depth of electrons into the sample, as well as the exit depth of backscattered electrons, which is of interest for this work.

Experimental studies of scattering make it possible to relate the depth of penetration of primary electrons into the sample R_z with their energy E :

$$\rho R_z = C E^n. \quad (1.3)$$

where ρ is the density of the material, the coefficient C is a value weakly dependent on the atomic number Z , and the exponent n is in the range 1.3...1.7.

Numerous approximations used in scattering theory make it difficult to compare quantitatively the results of calculation and measurement of R_z . Kanaya K. and Okayama S suggested abandoning attempts at rigorous calculation of certain parameters and replacing them with the selection of some average fitting coefficients that ensure optimal agreement between experimental and theoretical curves in a wide range of E and Z values. In the voltage range of interest to us up to 30keV, the approximate formula describing the electron penetration depth has the form:

$$R_z = \frac{27.6A}{\rho Z^{\frac{8}{9}}} E^{\frac{5}{3}}, \quad (1.4)$$

where A is the atomic weight of the material; R_z is measured in nm, ρ is measured in $\frac{g}{cm^3}$, and E is measured in keV.

This method of calculating the R_z depth is convenient because it allows one to reduce the individual features of electron scattering on atoms and compounds of various elements to a universal dependence that includes only the parameters ρ , Z , A . In this regard, the formula (1.4) is widely used in modeling electron scattering in solid samples.

1.1.3 Electron backscattering (BSE) and secondary electron emission (SE)

The impossibility of directly studying subsurface scattering processes in solid samples forces the experimenter to resort to the analysis of secondary products of electron scattering. Information about the internal properties of a sample can be carried by backscattered electrons (BSE) and x-ray photons. The main advantage of the BSE is the smaller amount of interaction compared to X-rays. This provides potentially higher lateral resolution as well as depth resolution.

Experimental and theoretical studies of the BSEs of interest to this work were carried out by many authors [29–33]. The most traditional experimental method for studying backscattering is the observation of the reflection and transmission of a focused electron beam through thin conducting films. This method was used, for example, in the works of Bishop H. and Heinrich K.F.J. in the middle of 1960 – s. Various forms of detection of the obtained scattered, absorbed, and transmitted currents make it possible to speak about the influence of the chemical composition of the sample under study and the parameters of the primary beam on the scattering results.

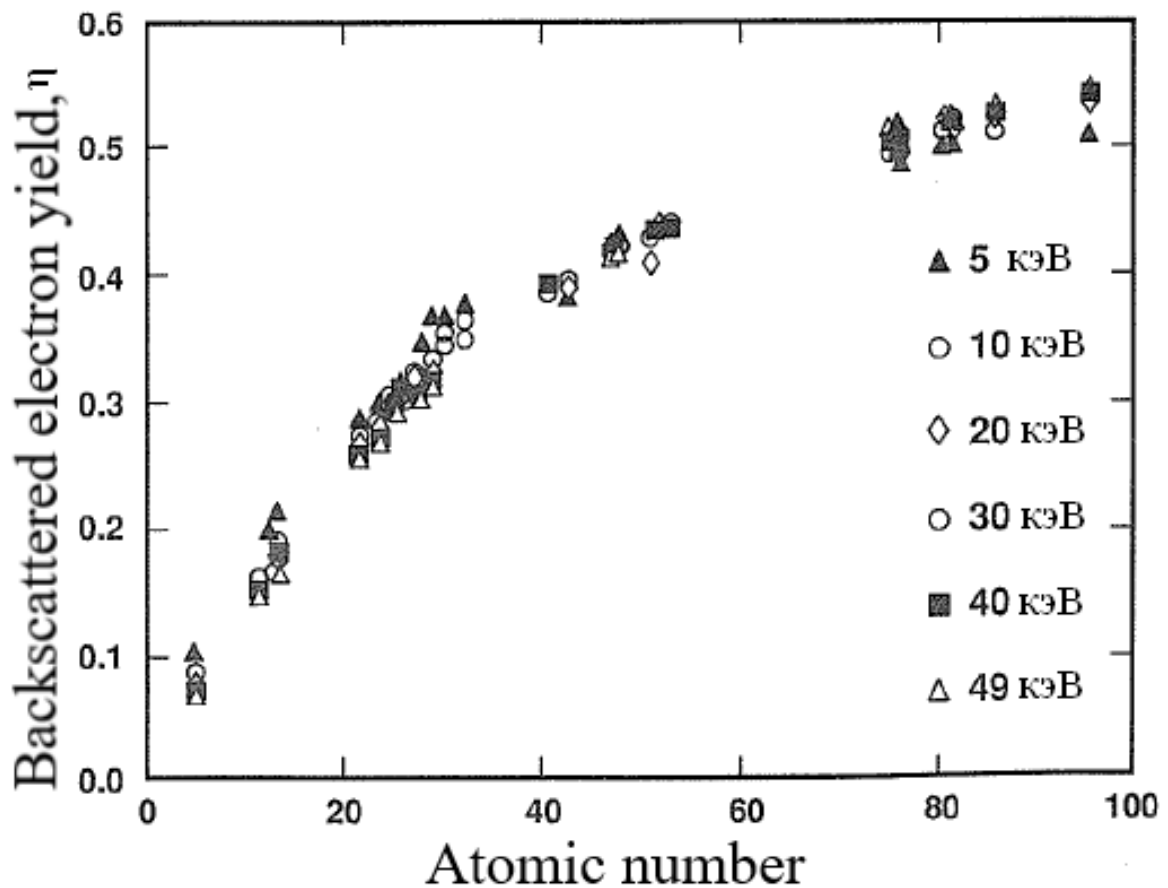


Fig. 1.5 — Dependence of the electron backscattering coefficient on the target atomic number Z [34; 35]

The experiments of Bishop and Hendrich mentioned above, comparing the total beam current with the BSE current, make it possible to trace the dependence of the backscattering coefficient on the atomic number. As the latter increases, the value of the coefficient increases monotonically, as can be seen from Fig. 1.5. This dependence is characterized by a strong initial growth, which weakens as the nuclear charge, Z , increases. In the region $Z > 50$ the corresponding curve becomes gentle. To explain the shape of this dependence, one can resort to the classical concepts of the electron

elastic scattering cross section. The growth of the latter with an increase in Z causes the observed dependence. The curve shown in Fig. 1.5, was approximated by Reuter H. by the following expression:

$$\eta = -0.0254 + 0.016Z - 1.86 \cdot 10^{-4}Z^2 + 8.3 \cdot 10^{-7}Z^3, \quad (1.5)$$

which is successfully used in modeling scattering in samples of various elemental composition [36]. Separately, it should be noted that the behavior of the backscattering coefficient satisfies the general dependence represented by the equation (1.5) in the case when the sample is a mixture of elements that is homogeneous on an atomic scale, for example, a solid solution. In this case, the BSE yield can be calculated in accordance with the weight (mass) concentrations of elements:

$$\eta = \sum_i C_i \eta_i$$

where i corresponds to the number of the solid solution element, and η_i is the BSE yield of the pure i -th element. Mass concentration is calculated by the formula

$$c_i = \frac{a_i A_i}{\sum_i a_i A_i},$$

where A_i denotes the atomic weight, and a_i is the valence in the chemical compound for the i -th element of the [37] mixture.

The influence of the atomic number on the intensity of scattering underlies the formation of the contrast of materials in the study by means of electron microscopy.

From Fig. 1.5 It is clearly seen that the BSE coefficient in the medium-energy region weakly depends on the beam energy, since the difference between the values of the BSE coefficient in the range of accelerating voltages of the electron beam 5 – 50 keV, which is typical for SEM, is less than 10%. On a qualitative level, this can be explained by the fact that the average penetration depth of electrons increases with increasing energy, while the average value of specific energy losses along the path traveled decreases. At a depth that corresponds to the cessation of motion of an average statistical electron with an initial energy of 10keV, an electron with an energy of 20keV will lose only half of its initial energy. Therefore, it has the ability to change the direction of movement quite strongly and exit through the surface. Thus, there is some compensation for the

increase in the free path with energy, and the BSE yield is practically insensitive to the energy of the incident beam.

A separate experimental task is to record the energy and angular distribution of the BSE current. Its solution requires special experimental equipment and cannot be carried out in serial SEMs.

In addition to the BSE flux, electrons produced as a result of the ionization of atomic shells of the surface layers also escape through the sample surface. These electrons are called secondary (SE) and have a relatively low energy (on the order of a few eV).

There is a fraction of the WEM that has lost most of its energy as a result of scattering. It is practically impossible to separate such low-energy BSE from SE, therefore it is customary to call SE all electrons with energies less than 50 eV, and BSE from 50 eV and higher.

By analogy with the BSE yield, you can enter the coefficient of secondary electron emission (SEE)

$$\delta = \frac{n_{SE}}{n_B} = \frac{i_{SE}}{i_B}, \quad (1.6)$$

where n_{SE} is the number of SEs that left the sample, n_B is the number of primary electrons. Similarly, for the notation in the representation of currents i_{SE} and i_B - the current of SE that left the sample and the current of the primary beam, respectively.

Understanding the principles of the formation of the SE current and the main dependences of its behavior is extremely important for modern electron microscopy in general and for applications related to lithography, as well as induced deposition of interest to us.

The value of the coefficient of secondary electron emission decreases with increasing energy of the primary beam. This behavior can be explained in terms of the depth of penetration of primary electrons into the sample. The escape depth of secondary electrons is small (on the order of a few nanometers), so SEs generated at greater depths do not leave the sample. However, a decrease in the initial energy of the incident electrons leads to the fact that their penetration depth becomes ever shorter. Because of this, an increasing part of the secondary electrons is born near the surface and has the opportunity to leave the sample. A further decrease in energy leads to an even greater increase in the SEE coefficient to unity and higher. The [38] authors proposed a univer-

sal relation relating the energy of an electron to its mean inelastic free path in matter. The form of this dependence is shown in Fig. 1.6.

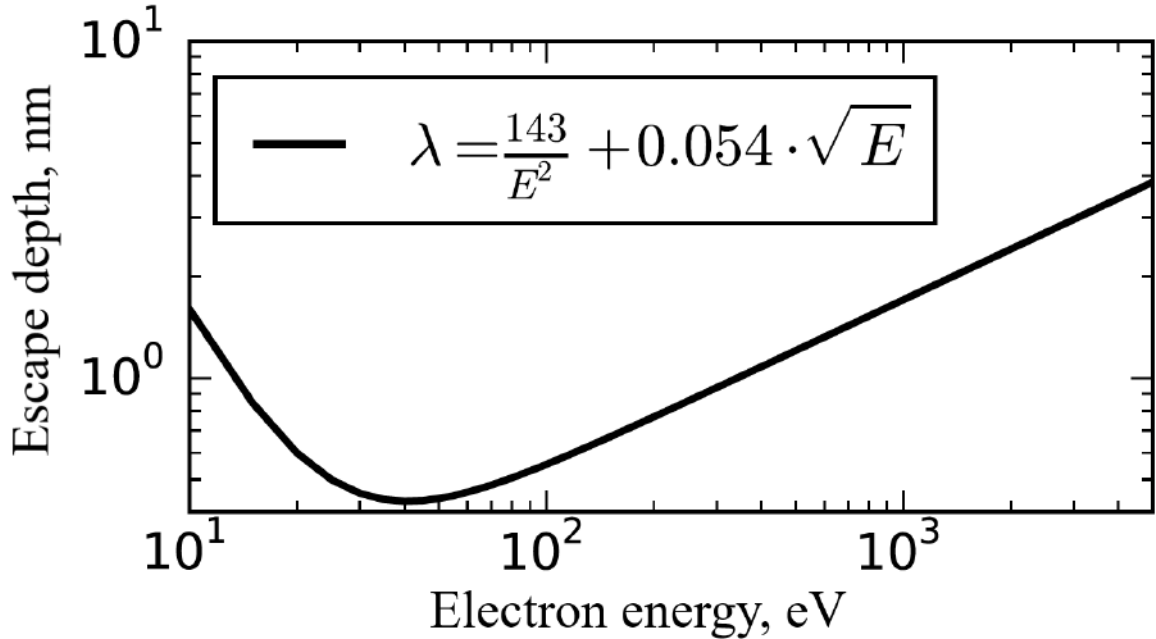


Fig. 1.6 — Dependence of the energy of an electron to its mean inelastic free path in matter [38]

The vast majority of SE is produced as a result of interaction between high-energy primary electrons and conduction electrons in metals or electrons of outer atomic shells in semiconductors and insulators. The SE energy distribution is concentrated in a narrow region and has a peak in the 2 – 5eV region. The choice of the upper energy limit of 50eV is connected with the historical tradition. At the same time, more than 90% secondary electrons have energies less than 10eV.

The main consequence of the low SE energy is a relatively small (less than 50 nm) exit depth. SE generation occurs along the entire trajectory of the primary beam inside the sample. However, one should not forget that SEs are also subject to inelastic scattering and concomitant energy losses in the process of passing through the sample. It is also worth noting that when an electron reaches the surface, it must overcome a potential barrier corresponding to the work function of the electron. This requires a kinetic energy of several electron volts. Since the SE current is greatly attenuated due to inelastic scattering, the yield probability decreases exponentially with depth:

$$p \approx \exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right), \quad (1.7)$$

where p is the exit probability, z is the depth of occurrence of the SE, and λ is the mean free path of the SE. In 1983, Seiler H. [39] estimated the maximum depth of SE to be 5λ , and the value of λ is about 1nm for metals and above 10nm for insulators. The significantly longer mean free path in insulators is explained by the fact that the inelastic scattering of SE occurs primarily on conduction electrons, the number of which in conductors is large, while in insulators it is quite small.

Among SEs generated during the scattering of the primary beam, two types of electrons can be distinguished: SE_1 and SE_2 . The primary beam generates visible (emerging through the surface) SEs in the process of moving deep into the sample up to 5λ of the exit depth from the surface. Such electrons are called SE_1 , emphasizing their connection with primary electrons. The electron current SE_1 is usually strongly localized near the beam incidence region. At the same time, the primary electron repeatedly scattered inside the sample, which emerged through the surface as a backscattered electron, also generates secondary electrons. SEs that appeared at a depth less than 5λ from the surface have the opportunity to exit through the surface. These electrons are designated SE_2 . Since SE_2 are in fact the result of backscattering, their characteristic as a useful signal is determined by changes in the distribution of the BSE.

For low primary beam energies $E_0 < 5\text{keV}$, the penetration depth of primary electrons and the BSE exit depth decrease so much that the exit depth SE ceases to depend on the primary beam energy.

The total SEE coefficient δ_T consists of two components δ_1 and δ_2 corresponding to SE_1 and SE_2 :

$$\delta_T = \delta_1 + \eta\delta_2, \quad (1.8)$$

where the coefficients $\delta_{1,2}$ represent the contribution per electron of the primary beam. The values δ_1 and δ_2 are not equal. This indicates the different efficiency of SE generation by the primary beam electron and the average BSE. Usually the ratio $\frac{\delta_1}{\delta_2}$ is about 3 – 4. Accordingly, BSEs generate SEs much more efficiently than the same electrons when they only enter the sample as primary ones. This behavior is explained by the existence of two main factors. First, the effect of multiple elastic collisions leads to the fact that a significant part of the BSE moves towards the surface at an angle less than normal. Thus, the length of the path in the 5λ layer will be larger. The additional path length in comparison with a normally incident primary electron leads to the generation of a larger number of SEs that have left the sample. Second, the inelastic scattering of

an electron in the process of moving through the sample causes energy losses. As a result, the BSE has a lower energy than the primary electron. In this regard, the cross section of the BSE collision is larger and, accordingly, the efficiency of energy transfer to weakly bound electrons of the substance is higher.

In contrast to the BSE coefficient, which changes monotonically with atomic number, the WEE coefficient is almost insensitive to the composition of the sample. For the vast majority of elements, the value of the SEE coefficient at a fixed value of the primary beam energy does not change, for example, for 20keV, the SEE coefficient is 0.1. The exceptions are carbon and gold, for which this value is 0.05 and 0.2, respectively. However, it should be noted that the process of secondary electron emission is extremely sensitive to the state of the surface under study. For example, in serial SEM, the chamber of which is not cleaned using special techniques, during the study of the sample, a layer of carbon contamination is formed on its surface, which affects the SEE.

When studying the flow of electrons through the surface without additional energy filtering, both BSE and SE are registered. In order to relate information about the internal properties of the sample and the properties of the electron flow, let us consider the processes accompanying the penetration of an electron beam into a solid.

1.2 Methods of layer-by-layer analysis of samples

In the modern science-intensive industry aimed at the production and use of microelectronics, a special place is occupied by multilayer structures. In this regard, the development of methods for analyzing the composition of multilayer samples is an important and urgent task. The most common tool for monitoring the morphology and composition of conductive samples is SEM.

The simplest and clearest way to control the composition of a multilayer sample is by sputtering or creating a cross section using a sharply focused ion beam. Material sputtering techniques are characterized by the joint use of tools for direct sample etching and methods for analyzing the chemical composition of the surface or the flow of secondary ions formed during sputtering.

One of the simplest and most accurate methods for studying the composition of a layered sample is to observe its cleavage [40]. The shearing, as a rule, is carried out

along the crystallographic plane, which leads to the appearance of a smooth side surface. The study of the obtained surface makes it possible to obtain information about the depth of the layers, as well as their inhomogeneity in thickness along the cleavage for different spatial sections of the sample. This research technique is excellent for single crystals, however, for materials with malleability, primarily metals, it is quite difficult to obtain a chip. This circumstance significantly limits the applicability of this method.

Much more versatile than the cleavage technique are methods based on sample spraying. One of the common methods is the combined use of sample sputtering with an accelerated flow of argon ions and registration of Auger electron spectra, described in [41]. Slow (less than 1 nm/min) sputtering with argon after calibration makes it possible to very accurately trace the layer-by-layer structure of the sample, and the Auger electron spectrum of the surface makes it possible to control the chemical composition during sputtering. The lateral resolution of this method is limited by the spot size of the focused electron beam in OES, which reaches 1 μm . An additional difficulty for the widespread use of this technique for monitoring the composition of a sample is the condition of ultrahigh vacuum, which is necessary for recording the Auger electron spectrum.

A much higher lateral resolution (tens of nanometers) has a method of forming a cross section using a focused ion beam. The use of instruments equipped with crossed beams makes it possible to control the cut by means of electron microscopy without changing the position of the sample. This makes it possible to reduce the exploration time and avoid the accumulation of errors associated with positioning. An undoubted advantage over the method of layer-by-layer recording of OES is the possibility of selecting small areas for forming a cross section and subsequent analysis of the internal structure of the sample in this area. The requirements for the vacuum part are also significantly lower and correspond to the operating conditions of serial SEMs. The main disadvantage of the method is the great difficulty in forming a vertical cut plane. The accompanying lateral etching of the sample, along with etching in depth, distorts the result of measuring the thicknesses of the elements of the structure under study on the cut. The distortion increases with increasing etch depth. In addition, electron microscopy only makes it possible to determine the boundaries of the layers, but additional equipment is required to determine their chemical composition.

An alternative method, also widely used in the field of monitoring the composition of complex samples, is the method of mass spectrometry of secondary ions. The analysis of the structure by this method is based on the registration of the change in the

mass spectrum during the sputtering of the sample. A key challenge for precision measurements is the need to calibrate on reference samples due to the different etch rates for different materials. It is also necessary to take into account the effect of ion implantation and layer mixing during etching.

All of the above methods provide a potential opportunity to determine the structure of a sample of any complexity and thickness. However, each of them leads to the destruction of the test sample. In this regard, the issue of non-destructive analysis methods, which we will discuss below, becomes topical.

1.2.1 Analysis of sample structure using X-rays

The inelastic interaction of beam electrons with the sample under study leads to the appearance, among other things, of characteristic X-ray radiation. The analysis of this radiation makes it possible to obtain not only qualitative information about the presence of certain chemical elements in the composition of the sample, but also to determine their quantitative ratio in the study area. Energy-dispersive analysis of X-ray radiation is the most widely used technique used to study the chemical composition of samples in electron microscopes. The essence of the technique is as follows. When a characteristic X-ray photon is absorbed by a semiconductor diode (for example, based on silicon doped with lithium), a photoelectron is knocked out. The energy of this photoelectron is spent on the generation of electron-hole pairs, which are stretched by an external electric field and form a pulsed discharge. The magnitude of this discharge is proportional to the energy of the ejected photoelectron and, accordingly, to the frequency of the absorbed primary photon.

An important part of the technique is the ability to quantify the content of various chemical elements. There is a generally accepted system of corrections (*ZAF – correction*) that makes it possible to calculate the actual values of concentrations from experimental data on the ratios of the signals of different elements. The said recalculation of the number of characteristic photons to determine the abundance of an element is determined by the product of three correction factors. The atomic number correction factor Z takes into account the change in the intensity of the characteristic X-ray radiation depending on the atomic number. This change is connected, on the one hand, with

the influence of Z on the scattering properties of the substance, which determine the WSE coefficient; on the other hand, on the density of electronic states in the material. The use of the absorption correction factor A is due to the fact that the characteristic photon can be absorbed by the atoms of matter, primarily due to the photoelectric effect. The probability of photon absorption depends on the chemical composition of the sample, as well as the depth of its occurrence. Compensation for secondary fluorescence caused by the absorption of a primary characteristic photon by an atom of another element, followed by the emission of X-rays of lower energy, is carried out using the fluorescence correction factor F . Thus, the use of the ZAF correction system makes it possible to recalculate the fractional content of chemical elements in a multicomponent material. One of the most interesting examples of such a multicomponent material is multilayer structures.

There are several works devoted to the study of the subsurface structure of multilayer samples using X-ray dispersion analysis [42–46]. Despite significant differences in the details concerning the computational part of solving the problem of the thickness of layers in a sample, it is possible to single out a sequence of actions common to most authors.

1. Observation of the characteristic X-ray spectrum of the studied multilayer samples and corresponding standards with accompanying correction using the ZAF system or using commercial software, such as *OxfordINCA*.
2. Plotting curves for the dependence of the proportion of the element of interest in the structure under study on the energy of the primary electron beam.
3. Building a model of the interaction of a sample with a primary electron beam to calculate the depth of exit of the characteristic radiation with subsequent calculation of the layer thickness in the sample. Various methods are used to theoretically describe the features of X-ray study generation in multilayer samples: Monte Carlo simulation [46; 47], using the Pouchou and Pichua procedure (*Pouchou J. – L., Pichouir F.(PAP)*) [43], plotting the sample effective density curve [44].

On Fig. 1.7 illustrates the principle of calculating the unknown thickness of the gold layer on silicon [47].

The high accuracy (from 2% to 10%, indicated by different authors for various systems under study) and the wide availability of the corresponding detectors in modern SEMs make the technique for determining the layer thicknesses in multilayer samples

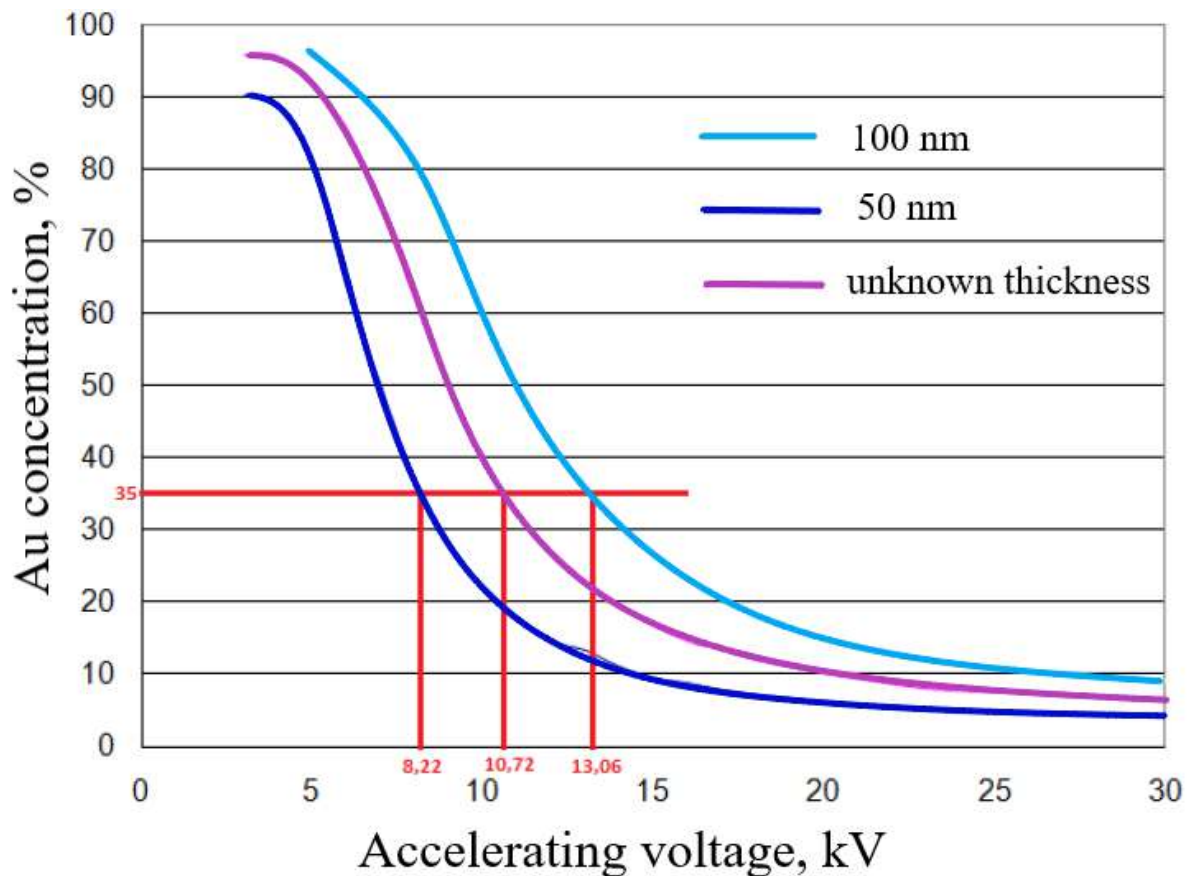


Fig. 1.7 — Dependence of the intensity of the detected X-ray radiation on the energy of the primary electron beam [47]

using X-ray dispersion analysis very promising. However, it has a number of disadvantages, including difficulties in the study of light ($Z < 11$) elements, associated with the complexity or fundamental impossibility of detecting the characteristic radiation of the corresponding elements. First of all, when X-ray photons are observed for light elements, their strong absorption in the sample itself is manifested. The chemical environment of the atoms of the substance under study affects the position of the registered spectral lines, which also negatively affects the detected signal. Another difficulty is the need for reference samples with known composition and morphology. Such standard samples are expensive and not always available to the experimenter, which can significantly limit the range of materials available for research.

1.2.2 Methods for analyzing multilayer samples using scattered electrons

The detection of X-ray photons is in itself a rather nontrivial task. Unlike photons, electrons are charged particles, which greatly facilitates the process of collecting and processing the corresponding signal. In this regard, there are many methods of analysis based on the detection of electrons, both secondary and backscattered.

Energy selection of secondary electrons

The processes associated with the excitation and ionization of atoms of a substance form a stream of secondary electrons. The energy distribution of these electrons carries information about the structure of the energy levels of the substance under study. Analysis techniques such as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger electron spectroscopy include registration of the electron energy distribution and are successfully used to determine the thickness of surface layers.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), which is based on the use of the photoelectric effect, is associated with the action of an X-ray photon beam on a sample. The photoelectrons that appear as a result of this action reflect the features of the energy structure of the substance under study, associated both with the chemical composition and with the chemical environment. The XPS method is often used to determine the thickness of thin surface films [48]. For this, information is used on the ratio of the intensities of the peaks of the layer material and the substrate, expressed by the equation:

$$d_{s1} = \lambda \sin \theta \ln \left(\frac{I_{s1}}{\beta I_n} + 1 \right), \quad (1.9)$$

where d_{s1} is the film thickness, I_{s1} and I_n are the intensity of the photoelectron peak for the layer and substrate, respectively, λ is the mean free path of a photoelectron in the layer material, θ is the angle between the sample surface and the direction of incidence of the probing beam, and $\beta = \left(I_n^\infty / I_{s1}^\infty \right)$ is the ratio of the heights of the substrate and material peaks corresponding to massive samples.

The accuracy of measuring the thickness of the surface layer, achieved by modern research groups in the range of measured thicknesses up to 2nm, is 0.1nm [49; 50]. The same research groups note that determining the thickness of the surface layer in the range above 10nm presents big problems. The upper limit of the layer thickness that can be analyzed by XPES is 30nm, which corresponds to the maximum depth of photoelectron escape.

Auger electron spectroscopy The OES mentioned earlier can also be used to analyze multilayer samples [51]. In contrast to XPS, when registering the Auger electron spectrum, irradiation is performed with a beam of accelerated electrons. Non-destructive analysis of the sample structure is carried out by comparing the intensity of the Auger electron peaks. The key observation here is the exponential decay of the substrate signal with increasing thickness of the surface layer. The equation relating the intensity of the Auger electron peak for a substrate I covered with a layer of material x thick, with the corresponding intensity for a clean substrate I_0 , has the form:

$$I = I_0 \exp(-x/\lambda), \quad (1.10)$$

where λ is the mean path of an Auger electron in the substrate material. A similar equation for the intensity of the Auger electron peak for the layer material has the form:

$$I_{sl} = I_{sl,0} \exp(-x/\lambda_{sl}), \quad (1.11)$$

where the index "sl" indicates the corresponding parameters for the layer material. The calculation of the layer thickness, in this case, is based on the ratio of the peak heights of the layer and the substrate. At present, the use of OES makes it possible to measure the thickness of layers in the subnanometer range [52; 53]. However, the applicability of the method is limited only to ultrathin films (0.1 – 10nm). This is due to the small mean free path of the Auger electron, which is included in the equations for the peak intensity (1.10, 1.11).

Thus, we can conclude that methods for analyzing multilayer samples based on the energy filtration of secondary electrons (photoelectrons and Auger electrons) are of exceptional interest for studying ultrathin films. At the same time, the upper limit of the film thickness, which limits the application of these techniques, does not allow one to study the deep structure of the samples, the analysis of which is the goal of this work.

The basis for a whole series of different methods of nondestructive analysis of multilayer structures in SEM is the use of backscattered electrons. The information depth of the WSE can reach several microns, which is significantly greater than the depth of the exit of secondary electrons, as mentioned above. At the same time, the amount of interaction corresponding to the recorded BSE signal is significantly less than for the characteristic X-ray radiation produced by the same PE beam. This makes it possible to expect better spatial resolution in the analysis of multilayer samples using techniques based on the study of the WSE.

Investigation of the change in the WSE current

The simplest and most obvious approach to studying the subsurface structure of a sample using the BSE is to measure the BSE current. Let's consider this approach in more detail on the example of the methodology proposed by the scientific group led by Haimovich J. [54; 55].

The method is based on the use of the concept of information depth. The primary beam electron travels some distance inside the sample before returning to the surface as a BSE. It carries information about the sample within certain depth limits. This limit is called the information depth. If the information depth is less than the thickness of the deposited layer, backscattering will occur only in this layer. The BSE coefficient in this case will correspond to the BSE of the layer material η_{s1} . In the opposite situation, when the thickness of the deposited layer is much less than the information depth, the primary beam will be scattered only in the substrate. In this case, the FOS of the structure is determined by the FOS of the substrate material η_m . For comparable values of the information depth and layer thickness, the CSE of the sample takes on an intermediate value η_t , which lies between η_{s1} and η_m .

To determine the thickness of a thin layer, it is necessary to know how the CODE η_m changes with a change in the layer thickness t for a given layer-substrate pair of materials. This dependence can be determined experimentally by creating a series of model samples with a known structure and then measuring the RSE for each of them. To predict the results of the experimental study, the simulation of electron scattering by the Monte Carlo method was used. The chosen model involves using the traditional ap-

proach described by Joy D.C. [56]. The electron elastic scattering cross section within this model is calculated using the Rutherford formula for the case of a screened nucleus (3.3). The Bethe formula (3.1.2) is used to take into account energy losses during the passage of an electron through matter.

Based on the results of modeling for various initial conditions, the desired curve of the dependence of the CSE on the layer thickness was constructed. The figure 1.8 illustrates the curves for different initial electron energies.

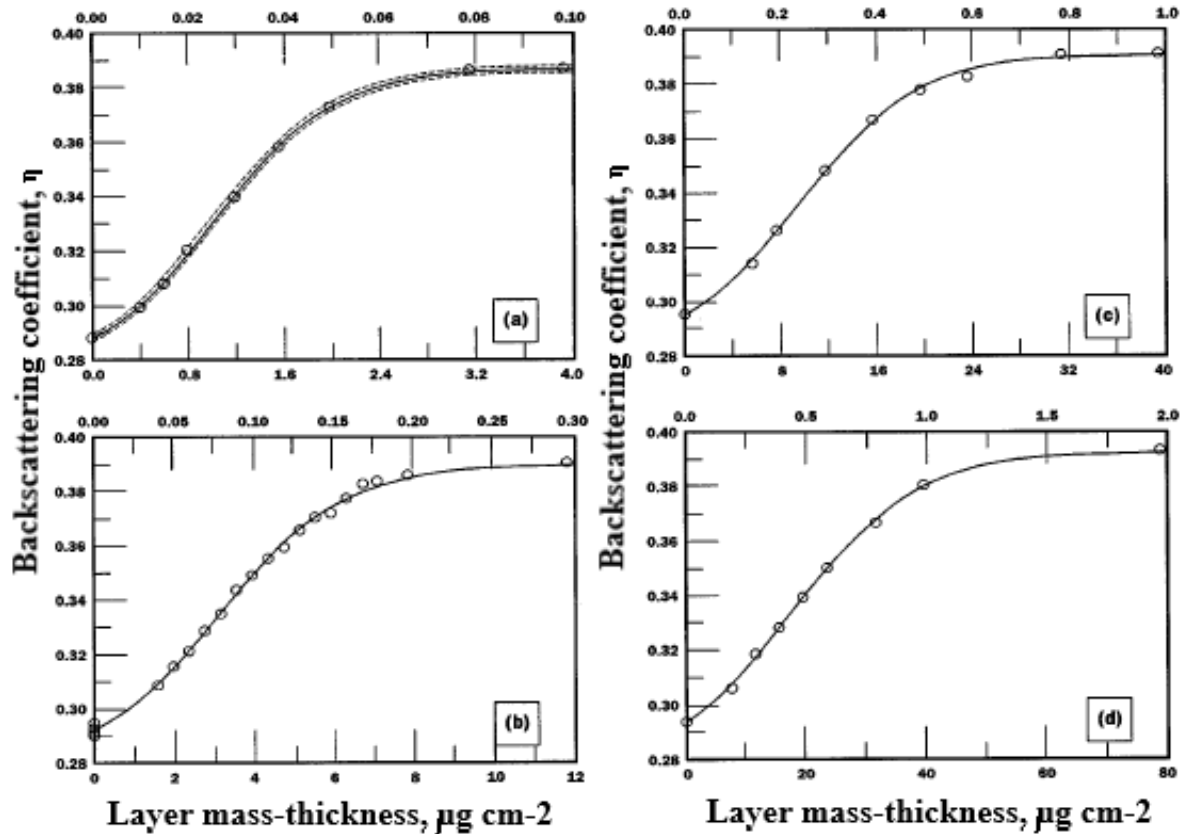


Fig. 1.8 — Curves of the dependence of the electron backscattering coefficient on the thickness of the surface layer for the layer-substrate structure for a nickel-gold pair at different initial electron energies (a) - 5 keV, (b) - 10 keV , (c) - 15 keV, (d) - 20 keV [54]

The solution of the inverse problem of finding the layer thickness from the known value of the BSE current was carried out analytically, based on the approximation of the obtained dependence.

Experimental study of energy spectra of the BSE

One of the approaches to the tomography of multilayer structures using the BSE is the analysis of their energy spectra. In order to use the energy characteristics of the WSE to predict the structure of multilayer samples, a group of scientists led by Rau E.I. it was proposed to create an electrostatic toroidal spectrometer (ETS) [29; 57–59]. The corresponding method of layer-by-layer analysis is based on the dependence of the maximum electron range in the substance R_0 on the initial energy. To calculate R_0 , the [60] authors used the Thomson-Widdington law and the semi-empirical formula obtained by Kanaya K. and Okayama S., in the form:

$$E_0^n - E_1^n = CY, \quad (1.12)$$

where E_0 is the initial energy of the electron, E_1 is the energy of the electron after passing the path Y , C is a constant depending on the atomic number Z , the atomic mass A and the density of the sample material ρ . The exponent n takes the value 2 for the Thomson-Widdington law or 1.67 for the Kanaya-Okayama formula (*Kanaya – Okayama*).

To correlate the path length with the depth of the layer, a peak is searched for in the energy spectrum of the WSE. It is assumed that electron backscattering occurs at a large angle θ with respect to the normal to the surface by means of unit scattering at depth X . In this case, the total length of the path Y can be written as $Y = X + \frac{X}{\cos \theta}$. Accordingly, the energy of the WSE scattered through the angle θ correlates with the desired depth X by the expression:

$$\frac{X}{R_0} = \frac{\left[1 - \left(\frac{E}{E_0}\right)^n\right] \cos \theta}{1 + \cos \theta}. \quad (1.13)$$

On Fig. 1.9 shows the spectra experimentally obtained using the ETS [60]. The plotted curves reflect the distribution of the BSE for massive aluminum (*Al*) and copper (*Cu*) substrates, as well as for two-layer structures of the layer-substrate type based on aluminum and copper. In addition to the experimental curves, the figure also shows the results of modeling the response of layered samples obtained by the Monte Carlo method. The model used is based on the representation of the elastic scattering cross

section in the form proposed by Mott N.F.(3.4), and the energy losses were calculated using the Bethe formula:

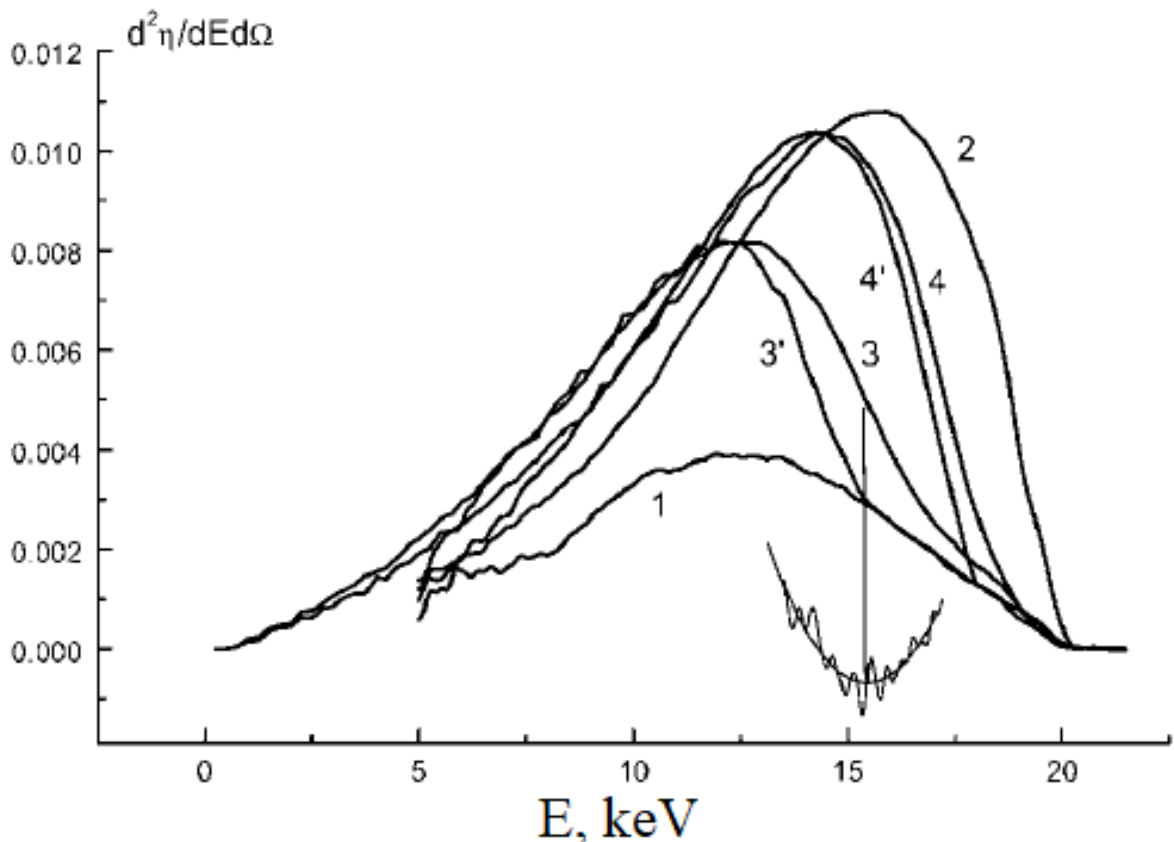


Fig. 1.9 — WSE energy spectra from bulk and multilayer samples: 1 - bulk aluminum (Al), 2 - bulk copper (Cu), 3 - 800nm Al on Cu substrate, 4 - 400nm Al on Cu substrate, 3' - 4' - corresponding spectra obtained by Monte Carlo simulation [60]

There is another method for determining the thickness of thin films on massive substrates using the energy spectra of the BSE, proposed by a group of scientists led by Zhenyu T. [61]. The applied algorithm is based on the analysis of the general structure of the energy spectrum of the WSE and involves the joint use of experimental data and Monte Carlo simulation results.

The above non-destructive analysis techniques are based on the registration of the total intensity of the detected signal. As noted above, there is a distribution of the electron density over the volume of the interaction region. A change in the PE current obviously leads to a change in the relative contribution from different parts of the interaction volume to the resulting signal. The mentioned methods of research do not reflect this circumstance. In this paper, we consider a significantly different approach to studying the results of scattering of a beam of primary electrons, based on the spatial distribution of the BSE flux. The study of the distribution of the surface current density

of the BSE is naturally related to the distribution of electrons in the interaction volume; therefore, the proposed approach opens up new possibilities for studying the internal structure of samples irradiated by a focused electron beam.

In subsequent chapters, an overview of the used sample preparation and experimental analysis techniques will be given (Chapter 2), as well as a theoretical description of the processes underlying the technique for recording surface current density, and the possibilities of modeling these processes will be considered (Chapter 3). In the final chapter (Chapter 4), the results of Monte Carlo simulations of electron scattering for real systems will be presented in comparison with the data of corresponding experimental studies.

Chapter 2. Experimental methods

In the previous chapter, we briefly discussed the theoretical foundations and fundamental possibilities of studying the internal structure of solids in an electron microscope. Several methods for analyzing the subsurface composition of samples are also considered. The implementation of the method of layer-by-layer research proposed in this paper is impossible without practical experimental studies with careful control of the exposure conditions and the possibility of verifying the results obtained by independent methods. This chapter contains descriptions of the experimental setups and methods directly used in conducting experiments and verifying the reliability of their results, as well as in preparing model samples.

2.1 Description of the experimental setup

The main instrument used for experimental studies is the *ZeissCrossBeam1540XB* two-beam system with crossed beams. This device is equipped with a *Gemini* electron column designed to use an accelerating voltage in the range from 0.1kV to 30kV. The possibility of controlling the electron beam current is limited by the use of the "highcurrent" mode, which increases the current by about 50%, as well as by the use of apertures of various diameters from 7.5 μ m to 120 μ m. As a result, the available range of beam current values is from a few picoamperes to several nanoamperes. The current value is controlled by means of a Faraday cup placed on the sample table. The *Specimen current monitor (SCM)*, which shows the magnitude of the current flowing through the sample table, allows you to approximately estimate the value of the current passing through the sample during the study. The accuracy of *SCM* readings depends on the conductive properties of the sample as well as contact with the sample table. The minimum measured current value is units of picoamperes.

To study the microrelief of the sample surface by electron microscopy, the electron column is equipped with two *In – lens* and *SE2* detectors (Fig.2.1). The first one is located directly above the outlet of the electron gun. It only functions at accelerating voltages up to and including 20kV and applies a pulling voltage of 8kV to collect

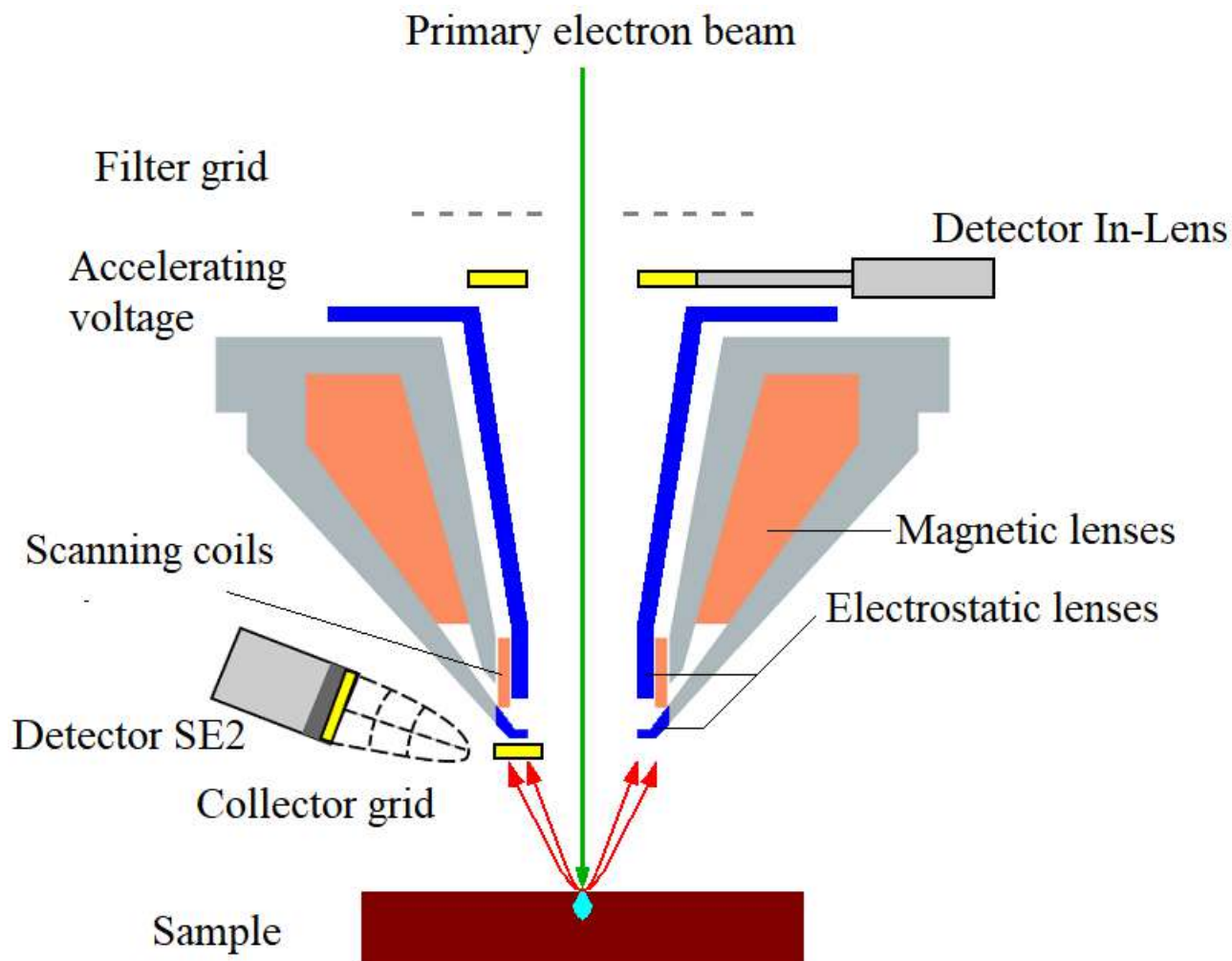


Fig. 2.1 — Electronic nanolithograph *Zeiss Crossbeam 1540XB*

secondary and scattered electrons. The second one is located on the side of the electron column and collects secondary electrons generated mainly outside the axis of the electron beam. The detector is equipped with a grid that can be supplied with voltage from -200V to 400V . This allows some selection of the collected signal. Scanning of the sample can be carried out in linear and raster mode. In the framework of this work, only the raster mode of operation of the electron column was used.

An important part of the nanolithography setup is the gallium ion gun. With its help, ion etching can be carried out without the use of a mask, which makes it possible to form a cross section of the sample. Cross-sectional analysis makes it possible to control the structure, thicknesses and relative positions of layers in multilayer samples. Available etching modes are limited by the range of ion beam currents $1\text{ nA} - 50\text{ nA}$ and the set of accelerating voltages $5 - 30\text{ kV}$.

The setup is also equipped with a *Hiden Analytical HAL 7 RC* quadrupole mass spectrometer, which makes it possible to measure the spectrum of residual gases

in the sample chamber. The combined use of a mass spectrometer and etching with an ion gun also makes it possible to analyze the composition of samples by the method of secondary ion mass spectrometry.

To confirm the presence of hydrocarbons in the SEM sample chamber, the mass spectrum of residual gases was obtained using a *Hiden Analytical HAL 7 RC* quadrupole mass spectrometer.

The presence of hydrocarbons in the sample chamber is manifested in the mass spectrum by the presence of a kind of “comb” corresponding to the dissociation of a long hydrocarbon molecule into smaller fragments [62; 63]. The value of the vacuum in the chamber when measuring the spectrum was $4 * 10^{-7} - 1 * 10^{-6}$ mbar, which makes it possible to estimate the partial pressure of hydrocarbons with molecular weights ranging from 30 to 150 a.m.u. as $10^{-8} - 10^{-9}$ mbar.

2.2 Growing of carbon nano- and microstructures under irradiation with a stationary electron beam

The *Zeiss CrossBeam 1540XB* nanolithography setup described above makes it possible to implement the method of electron beam-induced deposition of micro- and nanostructures. This method is a convenient tool for creating and modifying a surface microrelief. This method is based on the decomposition of various organic and inorganic precursors. Their use is associated with many additional technical difficulties caused by the need to comply with the conditions for their storage and venting into the working chamber. To solve some types of problems, it is more convenient to use a vacuum chamber as a precursor for induced precipitation of hydrocarbon molecules from the atmosphere of residual gases, which relieves the experimenter of the need to work with external sources of the precursor.

To study the patterns of electron beam scattering, we used the trace that remains on the surface of the sample during irradiation. This trace is a layer of amorphous carbon and is formed as a result of the induced deposition of hydrocarbons interacting with electrons on the surface. The study of this carbon deposit, as will be shown below, reflects the spatial distribution of the WEM. An analysis of this distribution makes it

possible to judge the shape of the volume of interaction between the electron beam and a given sample, as well as the internal structure of the sample.

The formation of carbon structures is carried out by a motionless, sharply focused electron beam ("spot" mode). It is known that such a method of exposure in the presence of a precursor leads to the establishment of one of two possible regimes of material deposition. The first is called the reaction rate limited growth mode, and the second is called the mass transfer limited growth mode. Deposition modes will be discussed in more detail in the next section.

In the process of experimental studies, the accelerating voltage and, accordingly, the energy of primary electrons changed. The accelerating voltage was varied from 5 to 30 kV. We also varied the current of the incident primary beam over the entire available range from 1 nA to 4 nA. The exposure time in different experiments ranged from tenths of a second to several tens of minutes.

Some aspects of this work required a precise study of changes in the microrelief of carbon nanostructures formed on the surface after long-term irradiation with a focused electron beam. For these purposes, we used an atomic force microscope *NT – MDT NTegra Maximus*, which allows us to track the height difference from 0.01nm to 10 μ m in a region up to 100 μ m with a maximum spatial resolution of up to 10 – 35nm, depending on the used imaging mode and cantilever type.

2.3 Preparation of multilayer samples

Within the framework of this work, studies were carried out on samples of several different types.

Substrates (Si, GaAs, pyrographite(HOPG), platinum, copper)

Massive uniform conductive substrates were used to reveal the general regularities of induced deposition. The main requirements in the choice of substrates were the uniformity of the chemical composition and low surface roughness. Before the start of

experimental studies, each sample was subjected to additional processing to exclude the influence of extraneous organic pollution on the processes of induced deposition.

Silicon (*Si*). As silicon samples, we used fragments of polished single-crystal substrates intended for photolithography. Before use, the samples were kept in an ultrasonic bath in a container with acetone at a temperature of 90°C for 10 minutes, followed by drying at room temperature in a fume hood for 5 – 10 minutes.

Gallium arsenide (*GaAs*). To carry out experiments on gallium arsenide, fragments of polished single-crystal substrates intended for molecular-beam epitaxy were used. The pre-study preparation was similar to the silicon samples.

Pyrographite (*HOPG*). Experiments with a massive carbon substrate were carried out on highly oriented pyrolytic graphite (*HOPG*). Due to its layered structure, surface preparation consisted in chipping off the surface layer of the sample, which made it possible to remove the top layer and obtain a clean, atomically smooth surface.

Platinum (*Pt*). Platinum diaphragms of electron sources were used to study scattering and induced deposition on platinum. To remove organic contamination, the substrates were heated to a temperature of $900 - 1000^{\circ}$ in a universal vacuum post VUP – 2.

Copper (*Cu*). Copper substrates are polished fragments of copper foil. Grinding was carried out in several stages on a grinding and polishing machine for rapid preparation of samples in the laboratory *Struers Fobos – 100/200F*. The abrasive grain size for surface finishing was 100 nm. The removal of organic contamination was carried out according to the procedure used for *Si* and *GaAs* samples.

Deposition of thin films; thermal evaporation of Al, Au, Cu; arc evaporation of amorphous carbon

To study the features of electron scattering and the corresponding induced deposition depending on the chemical composition and structure of the sample, we prepared layered samples.

The main method for creating multilayer structures of interest to us is the deposition of thin films on massive substrates by vacuum thermal and arc evaporation, as well as by ion sputtering. The method of vacuum thermal evaporation was used for de-

position of metals (*Al, Au, Cu*). Ion sputtering and arc evaporation methods have been used to deposit carbon films.

The most common and widely demanded example of a multilayer structure is a system of the thin layer type on a massive substrate. For studies devoted to the non-destructive analysis of the internal structure of layered samples, the ratio of material characteristics that determine electron scattering (Z, A, ρ) is of great importance. The greater the difference between the values of the corresponding parameters for the layer and substrate materials, the more pronounced are the effects associated with the influence of the chemical composition on the scattering of the electron beam. In this regard, at the early stages of the experimental analysis of multilayer structures, we used pairs of materials with significantly different properties: *Au on Si, Au on C, C on Pt, Al on GaAs, Al to Cu*.

To study the specifics of induced deposition on thin films, we used films of amorphous carbon. The technique for obtaining such films includes arc vacuum evaporation of carbon over fragments of *KCl* crystals. After applying the carbon film, the samples were placed in water, on the surface of which, after the dissolution of the salt, only the carbon film remained. The film was caught on a copper grid with a cell size of $300\mu\text{m}$ and dried.

The deposition of thin films by vacuum thermal evaporation and arc evaporation was carried out using a universal vacuum station VUP – 2. Ion sputtering was carried out on *Gatan Precision Etching&Coating System* equipment using argon sources in the mode with an accelerating voltage of 10 kV.



Fig. 2.2 — Installing *Gatan Precision Etching&Coating System*

2.4 Getting cross sections

Verification of the results of simulation and experiment requires the use of control methods. We preferred the method of forming a transverse section of a sample using focused ion beam etching without the use of a mask due to its simplicity and clarity. The principle of operation of this method is that the accelerated flow of ions during the irradiation of the sample mechanically knocks out the atoms of the crystal lattice, thereby creating a depression of a given shape, the study of which makes it possible to determine the structure of the object under study. The scheme of application of this method is shown in Fig. 2.3.

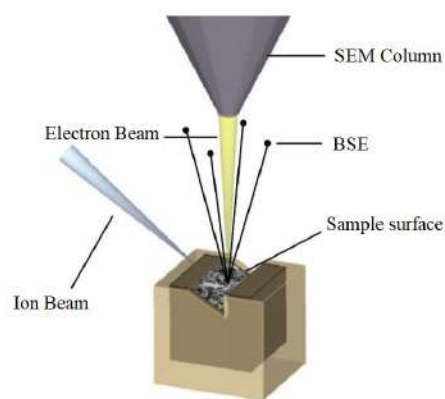


Fig. 2.3 — Scheme of forming a cross section by etching with a focused beam of gallium ions

The best results in the formation of a transverse section were achieved using two successive etchings. The first (coarse) etching was carried out in the beam deposition mode with a current of 50nA at an accelerating voltage of 30kV to create the primary cut. When studying the resulting cut, the absence of a sharp edge and clear boundaries of the etched area is obvious (Fig. 2.4 a), and the profile of the structure under study is blurred.

The second etching was carried out in the time etching mode by a beam with a current of 5nA at an accelerating voltage of 30 kV. It was a kind of polishing of one of the walls of the recess, originally obtained as a result of rough etching (2.4 b). The use of a much lower ion beam current, as well as a small amount of sputtered material, made it possible to form a high-quality cut with a fairly sharp edge and clear boundaries.

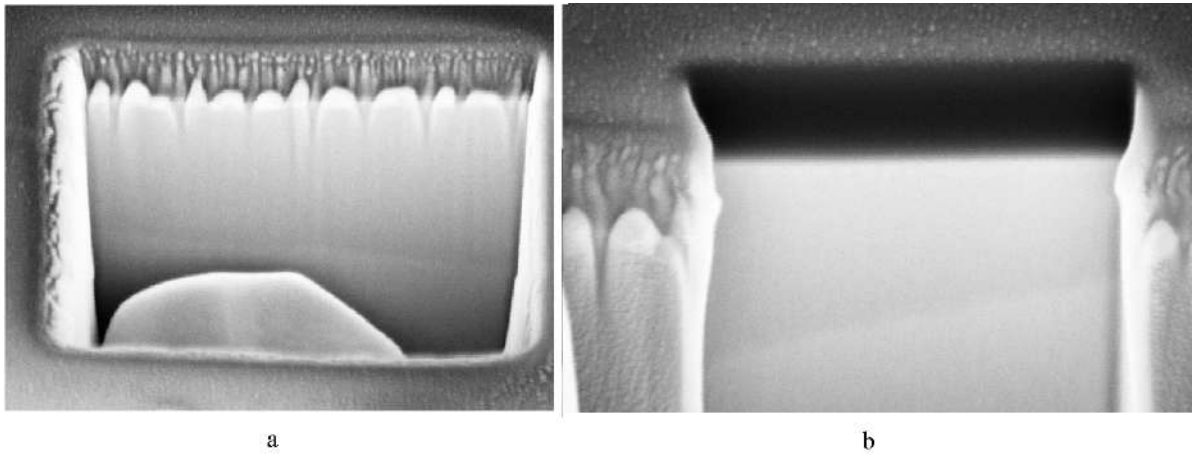


Fig. 2.4 — Cross-section formation of a two-layer sample (surface layer of aluminum on a gallium arsenide substrate) by etching with a focused gallium ion beam at an angle of 54° : a) the result of rough etching; b) result of delicate etching

The subsequent analysis of the ground area using electron microscopy allows you to directly observe the profile of the structure under study, as well as measure the thickness of the surface layers.

Chapter 3. Theoretical research methods

The most common approach to the theoretical study of electron scattering and interpretation of the corresponding experimental data is computer simulation.

The Monte Carlo method is best suited for modeling the scattering of accelerated beams of charged particles in matter. It is based on the use of pseudo-random sequences to describe the instantaneous state of the system under study. Correspondence of the probabilistic characteristics of these sequences to similar values of the system makes it possible to obtain some statistical distribution of states, reflecting the general patterns of its behavior. The development of ideas about the behavior of electrons in a solid body has led to the emergence of various approaches to the calculation of characteristic quantities that determine electron scattering. The main ones are the elastic and inelastic scattering cross sections. To describe a scattering medium, it is often assumed that the sample is homogeneous in chemical composition and amorphous in structure. The last requirement is especially important in modeling, because we assume a random distribution of scattering centers over the entire interaction region. However, the use of the method can be generalized to polycrystalline samples, if the interaction area is much larger than the size of the crystalline "grains" of the sample. In such a case, crystallographic effects such as diffraction are "smeared out" by the multiple scattering effect.

3.1 Choice of differential cross sections for elastic and inelastic scattering

Currently, there are many software products for simulating the scattering of charged particles by the Monte Carlo method. In our opinion, the *CASINO* [64] software package is the most convenient and flexible in terms of the choice of scattering parameters. Preference was given to this package in carrying out theoretical studies related to scattering modeling in the framework of this work.

The choice of the parameters of the physical model, first of all, is connected with the consideration of the change in the direction of electron motion during a collision and taking into account the accompanying energy losses. A common practice in modeling electron scattering is the assumption that inelastic scattering does not lead to a change

in the direction of electron motion. The authors of *CASINO* also assume that the deflection occurs only in the case of elastic scattering. Energy losses are accounted for separately.

3.1.1 Models of elastic scattering of electrons

Rutherford Section

The traditional method for calculating the deflection of an electron in motion is to use the Rutherford formula. The Rutherford scattering model describes the interaction of a system of two charged particles. It allows you to calculate the deflection of a moving particle in a collision with a stationary scattering center. The interaction of particles is associated exclusively with electrostatic forces. The Rutherford scattering is assumed to be absolutely elastic, that is, the energy of the incident particle after the collision remains unchanged.

The formula for calculating the differential cross section of elastic scattering $d\sigma$ into a solid angle $d\Omega$ within the framework of the Rutherford model has the form

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Ze^2}{2mv^2} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}, \quad (3.1)$$

where Z is the charge of the scattering center (nucleus), m, v are the mass and velocity of the incident electron, θ is the scattering angle after the collision, e is the electron charge.

In an explicit form [3.1](#) Rutherford's formula is not suitable for describing the elastic scattering of an electron in matter. This is due to the fact that it does not take into account the shielding of the nucleus by atomic electrons. The presence of electron atomic shells around the nucleus leads to a decrease in its Coulomb electrostatic field. This effect is called core screening. In order to take it into account, the so-called screening parameter β , which is determined by the structure of the outer electron shells of the atom, is introduced into the Rutherford formula. There are several ways to define β . The most common of them is the exponential form of screening description proposed by the

German physicist Wentzel G. [65]. The interaction potential of an incident electron with a nucleus in the case of applying this approach takes the form

$$V(r) = \frac{Ze^2}{r} \exp\left(-\frac{r}{\beta}\right), \quad (3.2)$$

and the screening radius is approximately described by the formula $\beta = \frac{0.885a_0}{Z^{\frac{1}{3}}}$, where a_0 is the Bohr radius of the hydrogen atom.

The equation for the Rutherford elastic scattering cross section, taking into account the screening effect, can be rewritten in the form proposed by Murata K. [66]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{Z^2e^4}{4E^2(1 - \cos\theta + 2\beta)^2} \quad (3.3)$$

where $E = \frac{mv^2}{2}$ is the kinetic energy of the incident electron. According to this formula, the calculation is made in the case of the *CASINO* software package we use.

Due to its simplicity, Rutherford's formula is widely used to model elastic scattering in solids [67]. However, there are certain limits to its applicability. Experimental studies presented by Yoshikawa H. and Ding Z.-J. [68] show that the practically observed pattern of electron scattering can differ significantly from the results of calculations using the formula Rutherford. This manifests itself in the case of small (less than 500eV) values of the initial energy of the incident electron, as well as in the simulation of scattering by nuclei of heavy elements. The approach proposed for calculating the cross section of elastic scattering by Mott N.F. is an alternative to the application of the Rutherford formula and better describes the "problem" situations identified above.

Mott Model

Based on the wave properties of an electron, the differential scattering cross section can be calculated on the basis of the regularities accepted in the framework of quantum mechanics. The behavior of an electron in this case is described by a wave function. In order to calculate the differential scattering cross section, Mott N.F. applied the partial wave method. Within the framework of the method, the scattering of

electrons by atomic nuclei is considered as a motion in a certain central field that affects the wave function of an electron. The flow of electrons is represented by a set of partial waves, each of which, independently of the others, interacts with the scattering center (that is, with the nucleus). At large distances from the scattering center, the contribution of each of them to the scattering amplitude (and, consequently, to the differential and total scattering cross sections) is determined by only one real parameter, the scattering phase. The magnitude and energy dependence of the scattering phase are determined by the form of the potential $V(r)$. The differential electron scattering cross section for the relativistic case has the form

$$\frac{d\sigma^{el}(\theta)}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2, \quad (3.4)$$

scattering amplitudes $f(\theta)$ and $g(\theta)$ are determined by the relations

$$f(\theta) = \frac{1}{2iK} \sum_{l=0}^{\infty} [(l+1)(\exp(2i\delta_l^+) - 1) + l(\exp(2i\delta_l^-) - 1)] P_l(\cos\theta),$$

$$g(\theta) = \frac{1}{2iK} \sum_{l=0}^{\infty} (\exp(2i\delta_l^-) - \exp(2i\delta_l^+)) P_l^1(\cos\theta).$$

Here $K^2 = \frac{\epsilon^2 - 1}{(\hbar/mc^2)^2}$, ϵ is the electron energy in units of mc^2 , $P_l(\cos\theta)$ and $P_l^1(\cos\theta)$ are the Legendre polynomial and the first associated Legendre polynomial, respectively, and $\delta_l^{+/-}$ are the phases scattering of the l -th partial wave. The expressions for them are determined by the choice of a model that describes the kernel field (screened or unscreened). To calculate scattering phases in solving specific problems in practice, as a rule, numerical methods and algorithms [69–71] are used.

It is worth noting that in the nonrelativistic case $\delta_l^+ = \delta_l^- = \delta_l$ and the representation of the Mott differential cross section has the form

$$\frac{d\sigma_{el}}{d\Omega} = \left| \frac{1}{2K} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(\exp(2i\delta_l) - 1) P_l(\cos\theta) \right|^2.$$

In this case, the application of the Mott approach for low-energy electrons or for the problem of scattering by nuclei of heavy elements gives a strong discrepancy with experiment, as well as when using the Rutherford formula[72].

The implementation of the procedure for calculating the Mott elastic scattering cross section in *CASINO* has several possible options. The first of these is the search for an analytic function for approximating a discrete set of differential cross sections. The starting point for finding such a function is often the Rutherford formula, to which additional terms are added to correct the behavior of the section. Examples of such approximating functions are the formulas proposed by Gauvin R. [73] and Browning R. [74]. The main advantage of using approximating functions is the simplicity of their use for calculating the scattering cross section. In addition, they make it possible to avoid the need to calculate the contributions of partial waves, the number of which can reach several hundred for large values of the electron energy.

An alternative to using analytical formulas is the use of tables containing cross sections calculated by traditional methods for various electron energies for each element [75; 76]. Interpolation of table data, as well as the use of approximating functions, does not require large computational resources. *CASINO* offers two different datasets. The first one, published by Reimer L. [75], uses the Rutherford formula for scattering angles less than 10° and the partial wave addition method to calculate the scattering cross section at a larger angle. The second, presented by Czyzewski Z. [76], is based solely on applying the partial wave addition method to calculate the Mott scattering cross section.

Another possibility to obtain the value of the elastic scattering cross section within *CASINO* is the interpolation of data obtained using the *ELSEPA* [77] software package. In contrast to the similar Czyzewski Z. approach mentioned above, the authors of *ELSEPA* consider in detail the possibilities of describing the interaction potential of an incident electron and scattering centers in the material under study. The applied model for taking this interaction into account includes a description of the charge distribution in the nucleus in combination with the distribution of the electron density of atomic shells to represent the electrostatic component of the potential. It also includes terms associated with the exchange interaction and the correlation-polarization interaction, which manifest themselves at low and medium (less than 10 keV) values of the electron energy. In addition, the weakening of the electron beam due to absorption during inelastic scattering is taken into account.

As an approach for calculating the electron elastic scattering cross section, it seemed reasonable to us to choose the Mott approach due to better agreement with the experimental data compared to the Rutherford cross section. From the variety of rep-

representations of this cross section, we chose the *ELSEPA* data interpolation method, which also most closely describes the experimental behavior of the elastic scattering cross section in the systems under study.

3.1.2 Inelastic collisions and energy losses

In the process of motion in a solid body, an electron, along with elastic collisions, can also experience inelastic ones. The inelastic scattering of electrons passing through matter leads to a change in their energy and momentum. The energy transferred to a solid body can be converted in various ways, leading, in particular, to the emission of photons of various energies and secondary electron emission. The products of the corresponding processes are used in various methods of electron spectroscopy and microanalysis. It can be said that taking into account the energy losses of an electron in the process of passing through a solid body is one of the most important problems in the study of electron scattering. Let us consider the main approaches to taking into account the energy losses of an electron in a solid.

Continuous deceleration approximation

The traditional theory of inelastic scattering largely repeats the approach used by Rutherford E. when considering the passage of α -particles through thin targets. A fast electron approaching the nucleus at a speed v along a trajectory characterized by an impact distance p transfers energy to one of the intraatomic electrons:

$$W = \frac{2e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 p^2 m v^2}, \quad (3.5)$$

where e, m are the electron charge and mass respectively, ε_0 is the permittivity of the vacuum. The scattering angle θ is related to the impact distance p by the relation

$$p = \frac{Ze^4}{4\pi\varepsilon_0} \frac{1}{m v^2} \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2}. \quad (3.6)$$

The set of scattering events can be considered as successive deceleration of an electron losing energy dE on a segment of the trajectory dx . Specific energy losses are determined by the relation

$$\frac{dE}{dx} = NZ \int_{W_{min}}^{W_{max}} \frac{d\sigma}{dW} W dW = \frac{2\pi e^4 N_A \rho Z}{(4\pi\epsilon_0)^2 AE} \int_{p_{min}}^{p_{max}} \frac{dp}{p}, \quad (3.7)$$

where $N = \frac{N_A \rho Z}{A}$ is the density of intraatomic electrons; ρ and A are the atomic mass and density of the scattering element, respectively; N_A — Avogadro's number. The introduction of the correction $p_{min} \neq 0$ makes it possible to avoid the singularity inherent in the Rutherford formula at $p \rightarrow 0$, but the estimate of this quantity, as well as the upper limit of integration p_{max} , is not unique. The physical meaning of the correction is that a fast electron cannot pass arbitrarily close to the nucleus due to screening by intraatomic electrons. By relating p_{min} to the de Broglie wavelength of the incident electron and introducing the average ionization potential J of the shells, which is the average value of the energy loss due to the generation of X-rays, secondary and Auger electrons, and also lattice phonons, Bethe derived the following relation

$$\frac{dE}{ds} = \frac{2\pi e^4 N_A \rho Z}{(4\pi\epsilon_0)^2 EA} \ln \left(b \frac{E}{I} \right), \quad (3.8)$$

where the coefficient b , depending on the initial assumptions, can vary from 1 to 2. The case $b = 1$ corresponds to the classical scattering theory, $b = 1.166$ to the quantum theory, $b = 2$ to the semiclassical [78]. Often the logarithmic term in the formula (3.8) is simplified by replacing it with $\ln \left(\frac{2E}{J} \right)$, where $J \approx 11.5Z$ is also identified with the average ionization potential. Then the stopping power of a substance with respect to electrons can be represented as

$$\frac{dE}{ds} = \frac{2\pi e^4 N_A \rho Z}{(4\pi\epsilon_0)^2 EA} \ln \left(\frac{2E}{J} \right).$$

After substituting the corresponding constants, it acquires a more convenient form for use in calculations

$$\left(\frac{dE}{dx} \right)_{Bethe} = -2\pi e^4 N_A \frac{\rho}{A} \frac{1}{E} \ln \frac{1.666E}{J}. \quad (3.9)$$

The average ionization potential J can be calculated according to the semi-empirical formula proposed by Berger M.J. and Seltzer S. M. [79]

$$\frac{J}{Z} = 9.76 + 58.8Z^{-1.19}. \quad (3.10)$$

The reduced form of the Bethe equation (3.9) has an obvious singularity for values of E close to J , when the logarithmic term of the equation becomes negative. Several attempts have been made to circumvent this problem. Researchers Rao-Sahib T.S. and Wittry D.B. [80] proposed to use the empirically verified parabolic extrapolation of Bethe's law from the point $E = 6.338J$ to $E = 0$, which, after substituting the values of the main constants, has the form

$$-\frac{dE}{ds} = \frac{6400Z}{\sqrt{EJA}}.$$

A similar relation for the low energy region was proposed by Love G. and colleagues [81], and subsequently brought by Zhenyu T. [82] to the form

$$-\frac{dE}{ds} = \frac{\rho Z}{JA} \frac{10^4}{0.303 \left(\frac{E}{J}\right)^{-1.12} + 1.16 \left(\frac{E}{J}\right)^{\frac{1}{2}} + 0.147 \left(\frac{E}{J}\right)}.$$

Finally, Joy D. C. and Luo T. [83] proposed another form of the equation (3.9), which made it possible to practically bypass the singularity without changing the general dependency type:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{Bethe} = -2\pi e^4 N_A \frac{\rho}{A} \frac{1}{E} \ln \frac{(1.666E + 0.85J)}{J}. \quad (3.11)$$

The applicability of the equation (3.11) is limited to the energy range $E < 0.1J$. Nevertheless, even in the case of heavy elements with large values of J , this value is about 50eV, which is a small value compared to the initial electron energy. Thus, we can say with confidence that the Bethe formula can be used to calculate the energy loss of an electron when passing through a solid body in most problems that do not affect the secondary electron emission.

In *CASINO*, energy loss is calculated using the modified Bethe formula proposed by Joy and Luo:

$$\frac{dE}{ds} = -785 \frac{\rho Z}{AE} \ln \left[\frac{1.666(E + kJ)}{J} \right], \quad (3.12)$$

where J is the average ionization potential. The coefficient k , which distinguishes the Joy and Luo formula from the Bethe formula, reflects the change in the average ionization potential with decreasing electron energy E . The need to introduce this correction is due to the fact that a decrease in the electron energy approximately to $E \approx 2.5J$ leads to the fact that the electron energy becomes insufficient for ionization of the inner electron shells of the atom. A further decrease in energy eliminates the contributions of shells located outside. As a result, starting from a certain energy value, only free or valence electrons actually contribute to the stopping power of a substance. The formula (3.12) can be rewritten in the form

$$\frac{dE}{ds} = -785 \frac{\rho Z}{AE} \ln \left[\frac{1.666E}{J'} \right], \quad (3.13)$$

where $J' = \frac{J}{1+k\frac{J}{E}}$ is the effective average ionization potential of the substance.

Independent consideration of individual processes of energy dissipation

The main disadvantage of using the *Bethe* formula is the inability to estimate the contribution of various energy dissipation channels. Three main processes are usually considered: excitation of electron plasma oscillations, interaction with conduction and valence electrons, and ionization of inner atomic shells. Some [67; 71; 84; 85] authors attempted to take into account energy losses by summing the contributions of the dissipation channels indicated above. The description of the processes of ionization of atomic electrons and interaction with conduction electrons, which are most often used in calculations, was proposed by *Gryziński M.* [86]. The corresponding theory is based on the classical description of pair collisions of charged particles. The calculation of the interaction of an incident electron with an electron plasma is carried out within the framework of the self-energy approximation of an incident charged particle, obtained by Quinn J. and Ferrell R. [87].

Dielectric function

Another possible approach for calculating the parameters of inelastic scattering of an electron in a solid can be the use of the dielectric function [88; 89]. For its construction, a semi-empirical method is used, based on the extrapolation of experimental data from optical measurements of the refractive index.

The theoretical calculation of the dielectric function $\epsilon(q, \omega)$ can be made only for a limited number of materials, including metals with free electrons, such as aluminum. For other elements, it is necessary to resort to the use of experimental data. Progress in the field of synchrotron radiation has made it possible to create a database containing optical dielectric constants, $\epsilon(0, \omega)$, for a large number of materials. On the basis of these data, Powell [90] and Penn [91] proposed representations of the inelastic scattering excitation function.

The mean free paths calculated according to the above equations are consistent with the experimental data, as well as the results obtained for the corresponding calculations using the Bethe formula [92; 93].

The choice of one or another approach to taking into account energy losses and electron deflection during elastic scattering is determined by the problem posed. On the one hand, it is necessary to accurately reflect the key features of the process under study in the model used. More detailed approximations, in this case, provide better agreement between the simulation results and experimental data. On the other hand, the use of more complex models entails an increase in the amount of CPU time required for simulation. Within the framework of this work, it is supposed to create a technique for practical application, therefore, an excessively large amount of calculations is undesirable. In this regard, a possible choice for the method of calculating energy losses is the traditional approximation of continuous deceleration of the electron.

The question of choosing the optimal conditions for simulating electron scattering by the Monte Carlo method is considered in the next section.

3.2 Software for modeling electron scattering in solids *Electron Scattering.BSE*

The theoretical study of the processes of induced deposition is associated with the solution of the diffusion equation, which is a very difficult task and often leads the researcher to the need to introduce many simplifying assumptions [94; 95]. Additional difficulties may be caused by the need to take into account the BSE and SE, which are also involved in the processes of substance transfer. An alternative approach to the theoretical study of induced deposition is computer simulation.

For a deeper understanding of the features of electron scattering, it seemed to us appropriate to create our own software product '*Electron Scattering.BSE.*' (*ESBSE*). On Fig. 3.1 shows a typical Monte Carlo simulation scheme for constructing an electron trajectory. It is assumed here that the complex trajectory of the incident electron can be represented as a broken line. This broken line consists of segments of a certain length associated with the mean free path of the electron. The motion of an electron is interrupted by random collisions of an elastic or inelastic nature after passing through a section of a certain length, S .

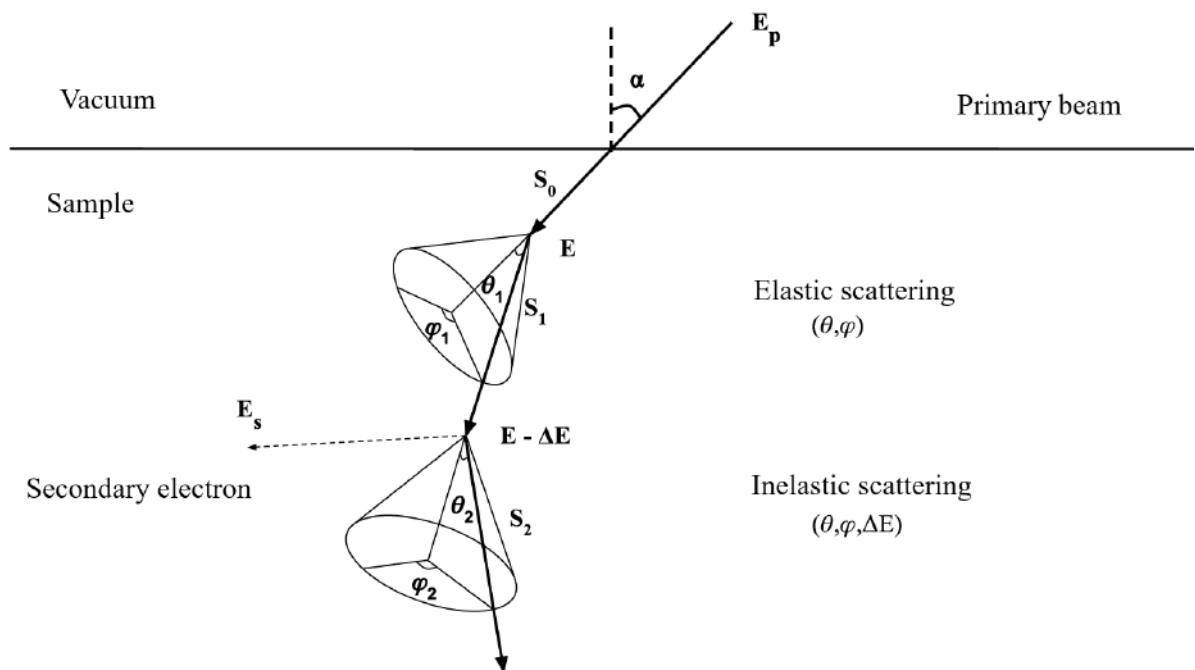


Fig. 3.1 — Schematic view of the electron motion trajectory in Monte Carlo simulation

To predict the current distribution pattern of secondary and scattered electrons and to describe the corresponding processes of dissociation and polymerization, as a rule, Monte Carlo simulations are used. The task of modeling induced deposition can

be conditionally divided into two parts: predicting the spatial distribution of the flux of secondary and scattered electrons through the sample surface and calculating the dynamics of the movement of precursor molecules and the formation of a deposited layer.

Example of interaction volume visualization using Monte Carlo simulation

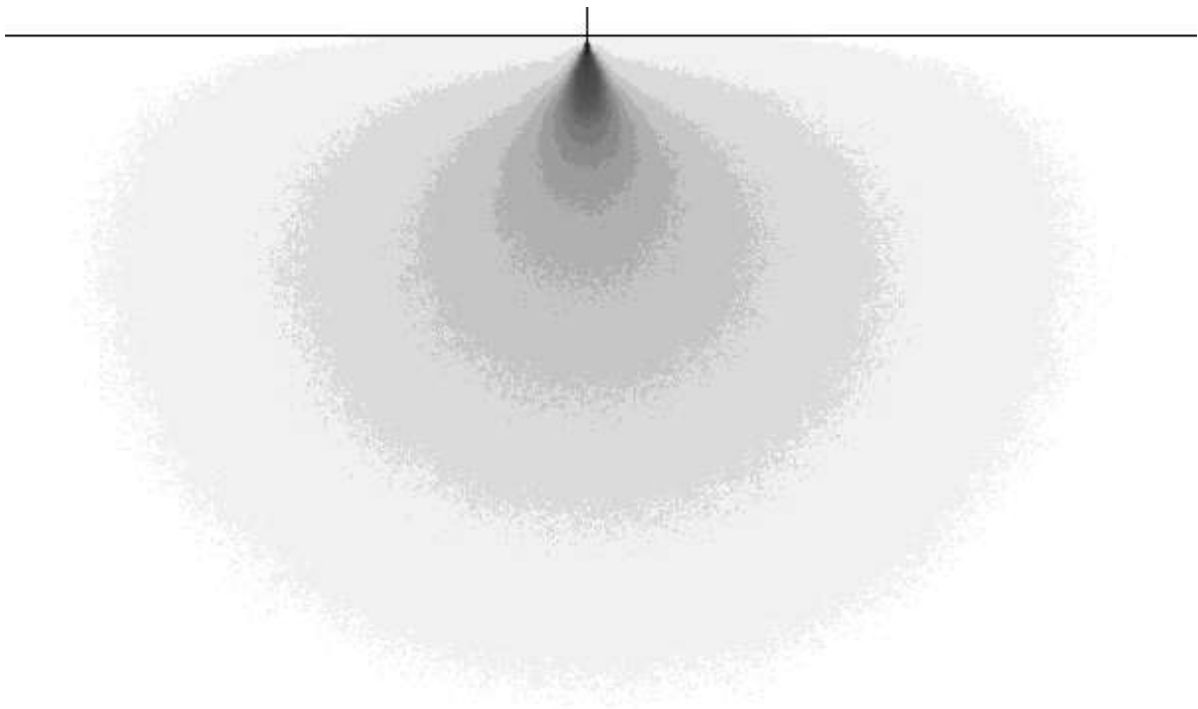


Fig. 3.2 — General view of the interaction region, constructed by Monte Carlo electron scattering simulation for 1 million km. particles in a GaAs (gallium arsenide) sample at an initial beam energy of 20 keV; white color in the image corresponds to the absence of electrons, and black - to the maximum electron density)

In order to explain the experimental results presented in Fig. 1.2, one should consider in more detail the pattern of electron density distribution that occurs during electron irradiation. To do this, one can use the simulation of electron beam scattering in matter by the Monte Carlo method. Figure 3.2 shows the *ESBSE* distribution of the current density inside the interaction volume formed as a result of scattering of an electron beam with an initial energy of 20 keV in a semi-infinite sample of *GaAs* (arsenide Gaul). Areas of different brightness correspond to different discrete values of the cur-

rent density. Obviously, the results of computer simulation quite adequately reflect the electron density distribution within the interaction region. Using this observation, one can trace the dependence of the size and shape of the interaction region on the most important parameters: the sample material, the energy of primary electrons, and the angle of incidence of the electron beam.

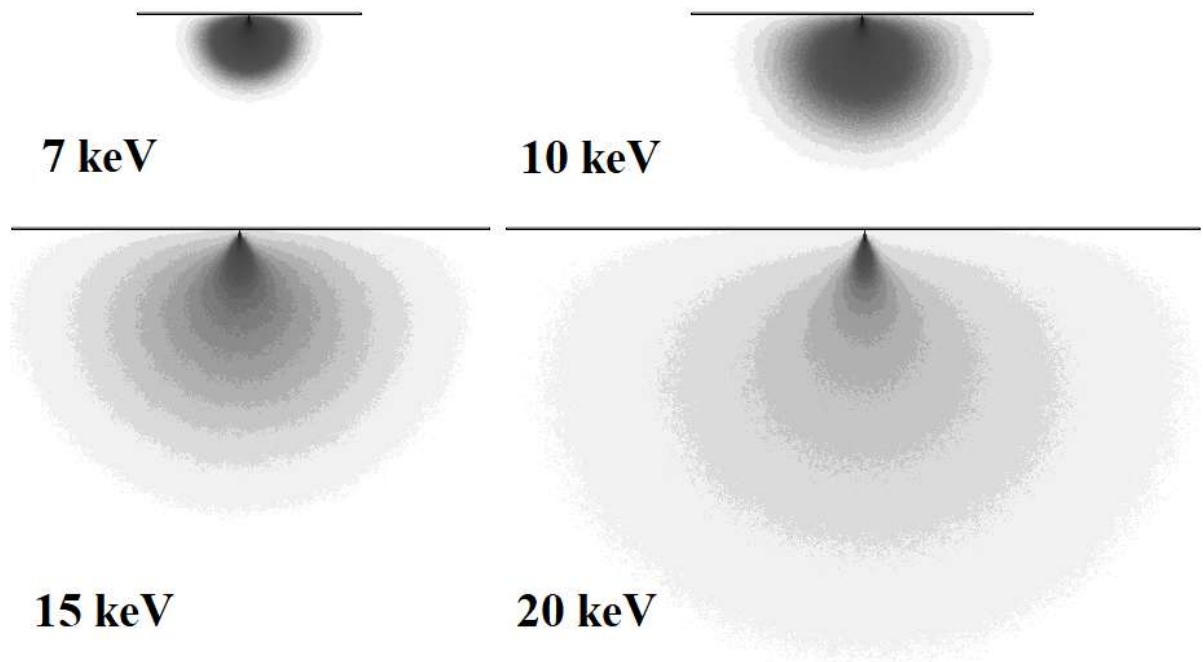


Fig. 3.3 — Dependence of the size of the interaction region on the energy of the primary electron beam (electron scattering simulation by the Monte Carlo method for 1 million particles in a GaAs (gallium arsenide) sample); white color in the images corresponds to the absence of electrons, and black - maximum electron density)

Fig.3.3 shows the dependence of the size of the interaction region on the initial energy of the electron beam. The elastic scattering cross section of an electron is inversely proportional to the square of the energy $\sigma_{\text{exec}} \sim \frac{1}{E^2}$. In this regard, as the energy of the electron beam increases, the initial trajectory of electrons becomes more direct, and the penetration depth into the sample increases. At the same time, the energy loss rate, according to the Bethe formula, which will be discussed in more detail below, is inversely proportional to the energy $\frac{dE}{ds} \sim \frac{1}{E}$. Thus, with an increase in energy, the primary electron can penetrate into the solid body to a greater depth, since it has a larger supply of energy, but loses it more slowly. Note that the lateral dimensions of the interaction region also increase with increasing energy, so its shape does not undergo significant changes.

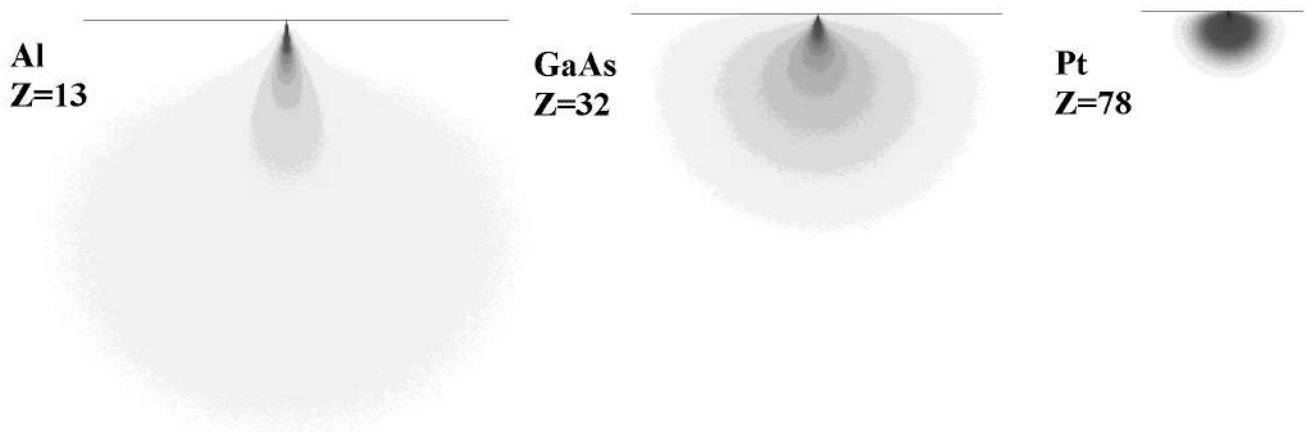


Fig. 3.4 — Dependence of the size of the interaction region on the atomic number of the target (electron scattering simulation by the Monte Carlo method for 1 million particles with an initial electron energy of 20 keV for gold, platinum and gallium arsenide targets)

Fig.3.4 demonstrates a decrease in the linear dimensions of the interaction region with an increase in the atomic number of the substance under consideration. This is a direct consequence of the fact that the elastic scattering cross section is proportional to the square of the atomic number $\sigma_{\text{exl}} \sim Z^2$. In samples with a high atomic number, the electron undergoes more elastic collisions per unit path, and the average scattering angle is larger than for materials with a low atomic number. Thus, as the atomic number increases, the electron trajectories tend to deviate more rapidly from their original direction, which leads to an increase in the phenomenon of backscattering, and also reduces the penetration depth. The shape of the interaction region also changes with atomic number from expanding pear-shaped for large values to almost hemispherical for small values of atomic number.

The deviation of the direction of incidence of the primary electron beam from the normal distorts the region of interaction. A decrease in the angle between the sample surface and the incident electron beam leads to the fact that the interaction region becomes smaller and acquires an asymmetric shape. Figure3.5 shows comparison images for various angles of incidence. The observed distortion of the interaction region in accordance with the change in the initial value of the angle can be explained as follows. Elastic scattering of the primary electron in the initial part of its trajectory, in most cases, occurs at fairly small angles. In the case of normal beam incidence, this leads to the fact that the electron passes deep into the sample. However, at a smaller value of the angle, the motion of the electron is partially carried out along the surface.

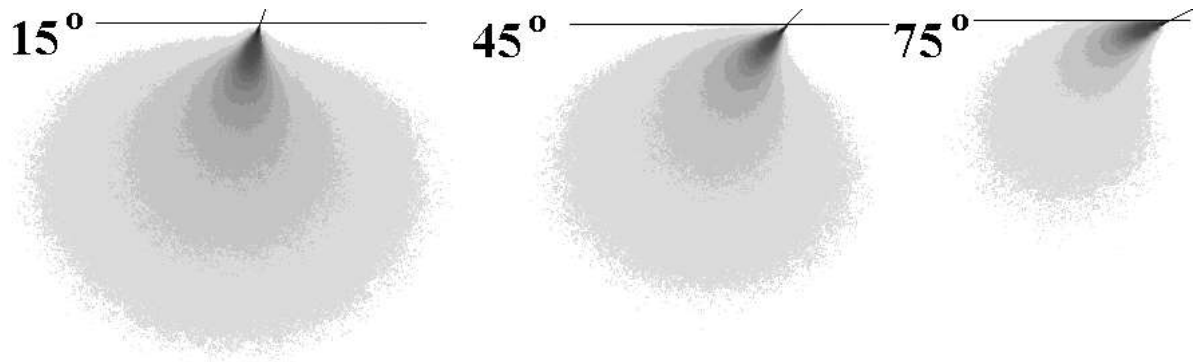


Fig. 3.5 — Dependence of the shape of the interaction region on the angle of incidence of the primary electron beam (electron scattering simulation by the Monte Carlo method for 1 million particles in a GaAs (gallium arsenide) sample; white color in the images corresponds to the absence of electrons, and black - maximum electron density)

Therefore, as the angle of incidence of the primary electron beam decreases, the depth of the interaction region decreases. As for the lateral dimensions, we can say that there is a shift in the direction of incidence without a significant change in the size of the region. In the framework of this study, we consider only the normal incidence of the electron beam.

Thus, by Monte Carlo simulation, it is possible to trace the general trends in the change in the geometric dimensions of the interaction volume depending on the irradiation conditions and the material of the substance under study. Within the framework of this work, the question of whether the spatial distribution of the surface current density of the BSE obeys the same dependences is extremely important. The next chapter is devoted to an attempt to answer this question. But before proceeding to the consideration of the corresponding study, it is necessary to say a few words about the parameters and conditions for modeling electron scattering in the systems under consideration.

Method for calculating the spatial distribution of backscattered electrons

The simulation of electron beam scattering in matter was carried out using the *CASINO v.2.48* [64] software package. Of the variety of options for representing the essential scattering parameters, preference was given to the Mott cross section in the relativistic representation for calculating the elastic scattering cross section and to the

approximation of continuous decelerating motion, expressed by the Bethe equation for the stopping power of matter in the form of Joy D. C. and Luo T., the theoretical description of which is given in the previous section. These approximations sufficiently reproduce the behavior of the BSE ensemble in the case of average primary beam energies. Generation of secondary electrons, in this case, is not taken into account.

The *CASINO* software package makes it possible to describe a sample as a complex multilayer structure of arbitrary chemical composition. In the framework of this work, we restrict ourselves to planar (layered) structures. The variation of the chemical composition of materials is limited by the free density value, while the atomic number and atomic weight for a given substance are fixed. The value of the average ionization potential, essential for the approximation of continuously decelerating motion, was calculated in accordance with the approximation presented by Berger M. J. and Seltzer S. M. [79] (equation 3.10).

The number of electrons for simulation ranged from 10^6 to 10^7 . This number of particles, on the one hand, allows us to determine the parameters of electron scattering that are of interest to us, associated with the spatial distribution of the surface current density, with sufficient accuracy, and, on the other hand, is optimal from the point of view of computational resources. The influence of the number of simulated particles on the accuracy of the result is clear from Fig. 3.6. It shows surface current density curves for various numbers of simulated electrons from 10^5 to 10^7 . It can be seen that the shape of the distribution does not change, but the absolute value of the current density increases.

Let's pay attention to the far edge of the "tail" of the curve. An increase in the number of particles smooths out the noise in this part of the distribution, which corresponds to a decrease in the error in the Monte Carlo calculation. It is also possible to note some distance of the extreme distribution point from the origin of coordinates. However, even a relatively small increase in the accuracy of the results obtained requires several times more computation time.

The *CASINO* 2.48 software package provides the ability to monitor a variety of statistical parameters that determine electron scattering for a given system. Within the framework of this study, we restrict ourselves to the distribution of the surface current density, which is considered in the form of a dependence curve of the current density (in $\text{electron}\backslash\text{nm}^2$) on the distance to the point of incidence of the primary electron beam. Note that the mentioned distribution is constructed in relative units corresponding to

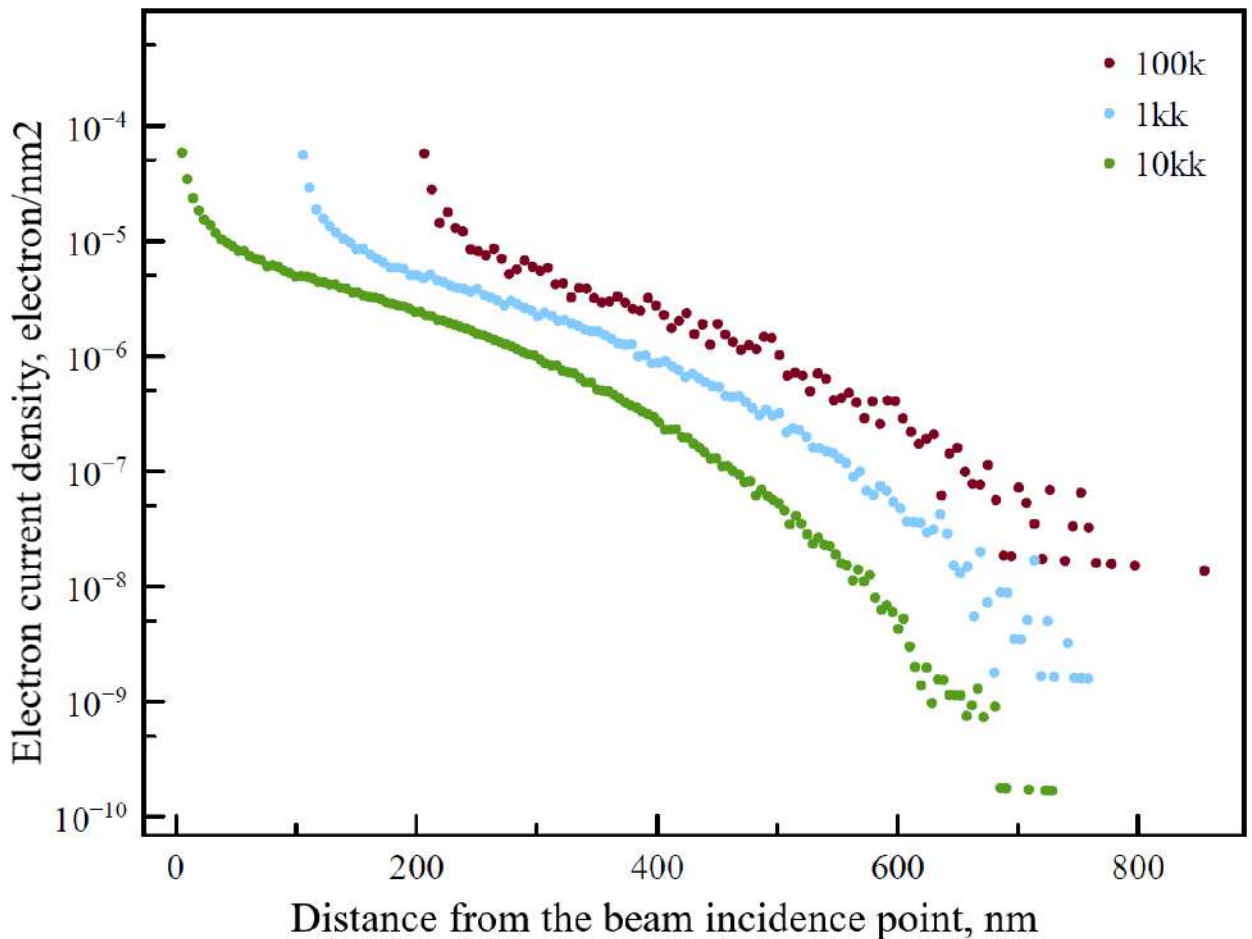


Fig. 3.6 — Curves of the dependence of the current density of the BSE on the distance to the point of incidence of the SE for a different number of simulated particles ranging from 10^5 to 10^7 , obtained for the scattering of a primary beam with an energy of 15 keV in a massive copper sample at normal incidence

the normalization of the total current of the BSE per unit. This approach is convenient for qualitative comparison of surface current density curves for different conditions. In those cases where it is necessary to make a quantitative assessment and the difference in the absolute value of the current density can play a significant role, the values obtained by multiplying each element of the distribution by the value of the total current BSE, I_{BSE} ($I_{\text{BSE}} = \eta I_0$).

It can be seen from the simulation results (Fig. 3.7) that the dependence of the surface current density on the distance to the point of incidence of the primary beam in the outer region is described by a Gaussian curve

$$j_r = j_0 \exp(-r^2/2\sigma^2) \quad (3.14)$$

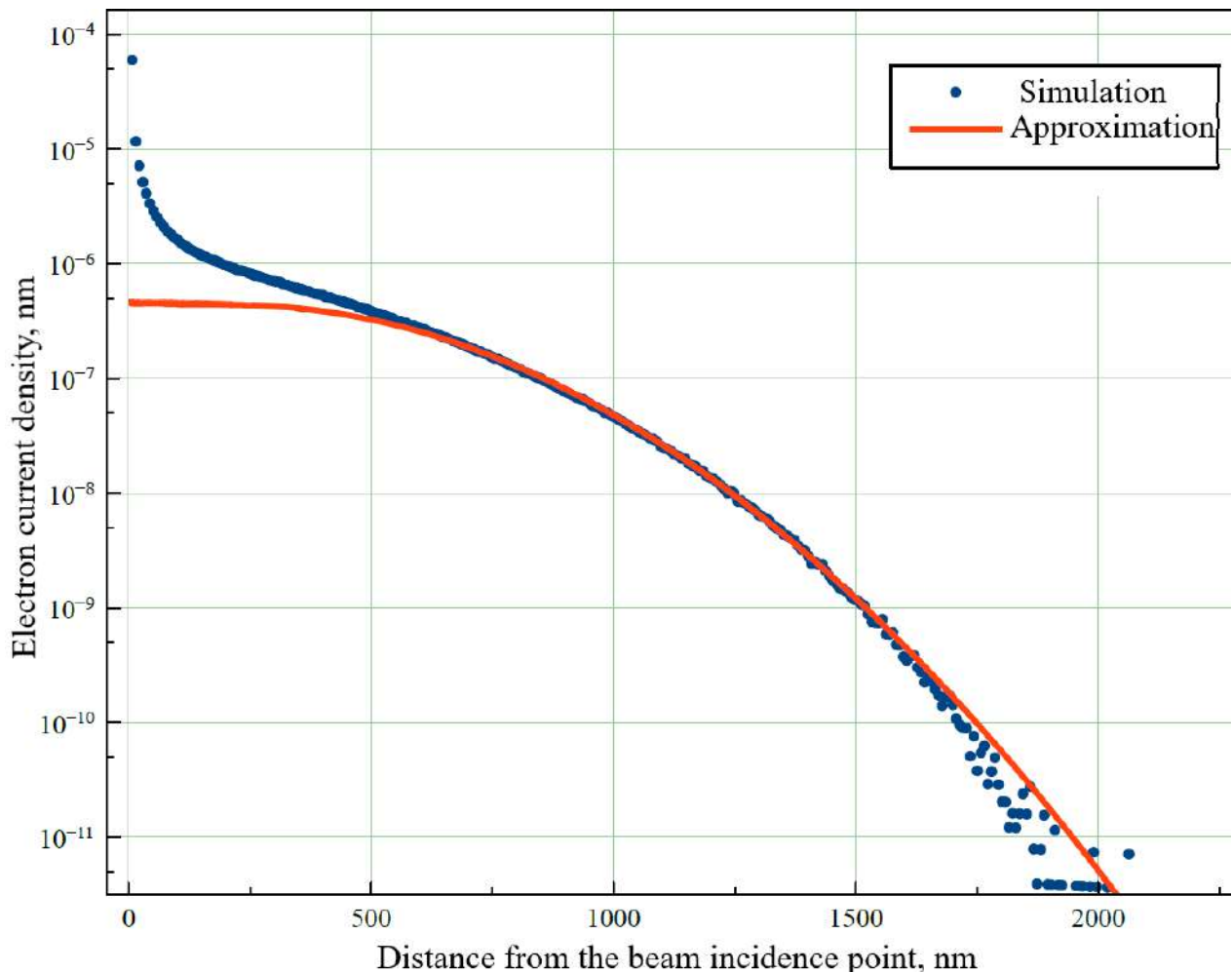


Fig. 3.7 — Approximation of the distribution curve of the surface current density of backscattered electrons obtained by modeling the scattering of a primary beam with an energy of 20 keV in gallium arsenide

This agrees with the experimental dependencies discussed in [5; 96; 97]. The central part of the distribution does not satisfy the equation (3.14). It is assumed that the peak near the point of incidence is associated with the flux of scattered electrons that have experienced scattering through a large angle or a small number of collision events. The mass transfer-limited growth regime of interest to us implies that the processes of induced deposition occur at some distance from the center and, accordingly, do not affect the central part of the surface current density distribution; therefore, we will not introduce additional approximating terms when describing this distribution.

The use of Monte Carlo simulation of electron scattering makes it possible to predict the pattern of the spatial distribution of the BSE escaping through the sample surface. Experimental verification of the accuracy of this prediction is a difficult task. There are many works devoted to the registration of the BSE emerging through the surface of the sample, however, the experimental technique involves the collection of

data on the distribution of the BSE over the exit angle. The distance from the point of incidence of the PE beam to the point of intersection of the BSE trajectory with the surface is not reflected in them in any way. In this paper, we develop a technique for registering the spatial distribution of the BSE, proposed by Zhdanov G.S. [8]. The essence of the method is to use the phenomenon of electron beam-induced deposition of precursors on the sample surface. Further, it will be shown that the shape of the spatial distribution of the BSE depends on the chemical composition and internal structure of the sample under study.

The mode of precursor deposition under the action of electrons, in turn, is related to the electron density distribution in the irradiated region. The current density of the incident and scattered electrons through the sample surface can be represented as the sum of two Gaussian curves with different amplitudes and standard deviations. One of them corresponds to the electron density distribution in the primary beam, and the second corresponds to the BSE current density. At a certain value of the beam current, the deposition mode is established, which is limited by the mass transfer, which is of interest to us. In this regime, the growth dynamics of structures is determined by the totality of BSE flows and precursor molecules. The latter is surface diffusion to the irradiated area. In the deposition mode limited by mass transfer, the precursor molecules do not reach the center of the deposition region (the point of incidence of the PE beam) and are deposited by electrons at some distance from it. Most of the incoming molecules end up in some fairly narrow region. The shape of this region is determined by the distribution of the current density of the BSE, which has axial symmetry about the center. As a result of deposition, a volumetric figure of rotation appears on the surface of the sample, resembling a ring.

The actual conditions of the experimental study of electron beam-induced deposition imply the interaction of precursor molecules not only with backscattered and primary electrons, but to a greater extent with secondary electrons. Due to the low energy, which is less than 50 eV, the secondary electrons have a much larger interaction cross section compared to the electrons of the primary and scattered beams. Accurate modeling of the generation of secondary electrons requires a detailed account of the energy structure of the substance under study and the corresponding energy losses for the ionization of atoms and the excitation of plasmon oscillations. A possible solution is the use of data on the dielectric function of matter obtained by optical measurements

[90; 91]. Several works [88; 89] can be used to calculate secondary electron generation, but it requires large computational resources.

Another approach to accounting for secondary electron emission (SEE) is possible. It is known that its intensity weakly depends on the material of the sample and is approximately 0.1 for most materials (the exceptions are *Au* (0.2) and *C* (0.05)). The generation of SEs caused by the BSE has features in comparison with SEs that arise as a result of interaction with SEs. First, the BSEs emerging through the surface have a certain distribution over the exit angle, which differs significantly from the normal to the surface characteristic of PE. The BSE, which exits at a certain angle to the surface, travels a greater distance in the area accessible for the exit of the SE. Secondly, it is known that the SEE coefficient increases with decreasing energy of the incident (or outgoing) electron. In the process of interaction with the sample, the BSE loses some of its energy, so the BSE have some energy distribution. It also differs from the quasi-monoenergetic distribution for the PE beam. Thus, a reasonable assumption is the higher value of the SEE coefficient for the BSE compared to the PE. Knowing the dependence of the SEE coefficient on the exit angle and the energy of the BSE, it is possible to estimate the value of the SEE for a given material.

$$I_{SE} = (I_{PE} + I_{BSE}) \delta = I_{PE} \delta (1 + \eta \delta(\theta, E)), \quad (3.15)$$

where η is the BSE coefficient, δ is the SEE coefficient, $\delta(\theta, E)$ is the dependence of the BSE coefficient on the exit angle and the BSE energy. For simplicity, we assume that the spatial distribution of the current density of secondary electrons is proportional to the distribution of backscattered electrons. In this regard, further calculations affecting the spatial distribution will refer exclusively to the BSE.

Chapter 4. Results and their discussion

4.1 Study of the formation mechanism of carbon micro- and nanostructures under continuous irradiation with a stationary electron beam

Deposition of hydrocarbons that occurs during irradiation with a stationary electron beam is determined by a combination of processes of electron scattering in a solid and the transfer of matter on its surface. The ratio between the flow of electrons passing through the sample surface and the flow of molecules that serve as a precursor for subsequent deposition determines one or another mode of nanostructure growth.

The use of even fairly simple models to describe the motion of molecules on a surface under electron irradiation makes it possible to reveal the general patterns of induced deposition [98; 99].

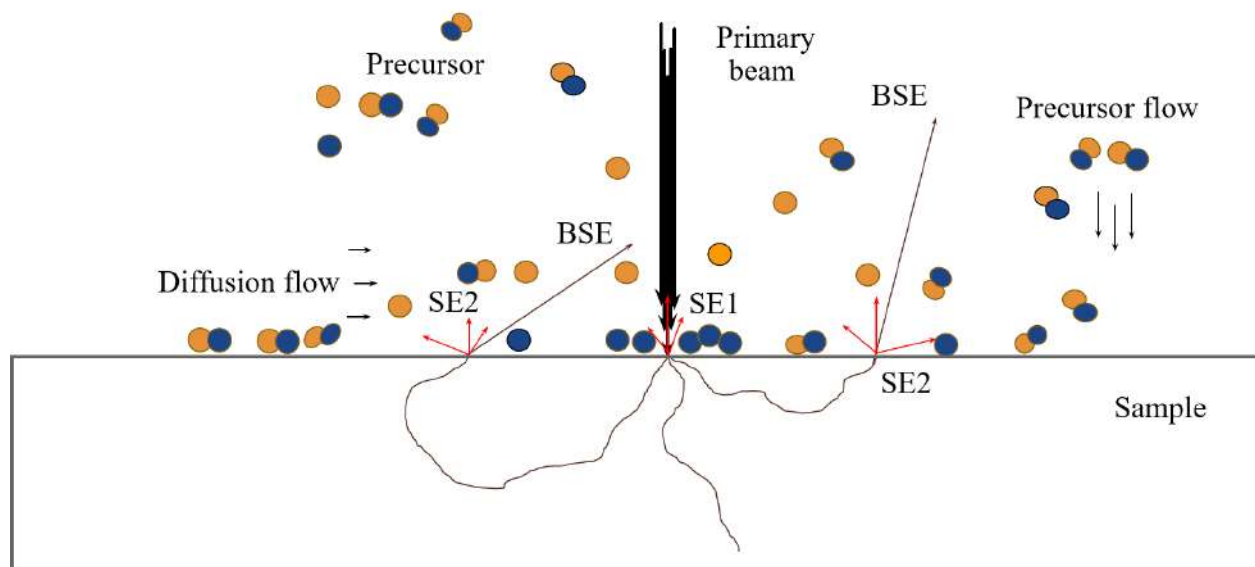


Fig. 4.1 — Schematic representation of electron beam-induced deposition processes

Hydrocarbons are present in the atmosphere of residual gases of the SEM vacuum chamber. These hydrocarbons can be adsorbed and desorbed from the surface of the sample, as well as working surfaces and elements of the vacuum chamber. Prolonged exposure of the sample to these conditions leads to the appearance of a layer of adsorbed molecules on its surface. It is assumed that they are weakly bound to the surface, i.e., physical adsorption takes place. The coverage with hydrocarbon molecules in the absence of irradiation is less than one monolayer [100]. However, when the process

of irradiating the sample with accelerated electrons begins, the so-called "cracking" occurs. It is the destruction of a long polymer chain of a hydrocarbon molecule into small fragments. Fragments are more chemically active than the whole molecule, so they enter into chemical reactions with each other, and can also form bonds with the surface. A polymerization process occurs, as a result of which an amorphous carbon deposit appears on the surface. Chemically bound molecular fragments have a significantly higher desorption energy than in the initial state. This leads to the formation of a carbon film on the surface, which is stable and resistant to destruction. Further irradiation of the film with electrons leads to "crosslinking" of the emerging molecular fragments with it. The process continues as long as irradiation is active and as long as there are hydrocarbons in the irradiated area. Accordingly, the film continues to grow under the action of electron exposure, reaching a thickness of hundreds of monolayers.

In addition to the direct flow of hydrocarbon molecules into the interaction region from the atmosphere, there is also a flow associated with the surface diffusion of molecules. The ratio of the contribution of each of the flows to the formation of deposited structures is largely determined by the growth regime. On Fig. 4.1 schematically depicts the main processes leading to induced deposition by electron irradiation.

It is customary to single out two main modes of deposition, which differ in the ratio of the flow of precursor molecules and the flow of electrons that produce their dissociation. The first of these regimes, the reaction rate limited regime, is established when the electron flux is not large enough to deposit a significant portion of the precursor. The dynamics of structure growth in this case is determined by the rate of reactions of interaction, dissociation, and subsequent precipitation. The establishment of this growth mode can also be considered from the point of view of the smallness of the electron flux. An increase in the current of the primary electron beam at a constant amount of the precursor leads to an increase in the growth rate of the deposited structure. When the current increases, at some point a situation arises when the electron flux becomes large enough for the deposition of all molecules in the irradiated region to occur. Starting from this moment, a further increase in current does not affect the growth rate of the structure, and the deposition rate is determined by the precursor flux. The second of the growth regimes is established - the regime limited by mass transfer. It is practically significant to understand the factors that influence the establishment of one or another mode of deposition, as well as determining the growth dynamics of deposited structures in a given mode. Let us discuss each of the deposition modes in more detail.

4.1.1 Deposition of nanopillars in the reaction rate-limited mode

It is most convenient to study surface diffusion processes in a mode limited by the reaction rate. Prolonged irradiation of the sample under the conditions corresponding to this regime leads to the formation of a carbon nanopillar (*"nanopillar"*). The nanocolumn growth dynamics depends on the duration of irradiation [95], as well as the sample material and the state of its surface [101].

Carbon nanopillars are a convenient tool for studying surface diffusion and electron beam-induced hydrocarbon deposition. The study of the growth dynamics of nanopillars makes it possible to trace the influence of various factors on the processes of substance transfer and the interaction of adsorbed molecules with the flow of scattered electrons. In addition, nanopillars are of particular practical interest due to the possibility of their use as cantilevers for probe microscopy, as well as for surface modification in order to increase the sensitivity of solar cells [102] or create antibacterial coatings [103].

The main source of material during nanopillar deposition is surface diffusion. In the process of electron irradiation, reactions of dissociation and polymerization of hydrocarbons occur, forming a carbon deposit. Reactions occurring near the point of incidence of the primary beam cause the growth of the nanocolumn. However, in addition to it, during long-term exposure, the growth of a polymer layer in a region covering an area of several square micrometers is also experimentally observed. The appearance of a carbon deposit at a considerable distance from the point of incidence of the electron beam is associated with the interaction between the flow of scattered and secondary electrons and the diffusion flow of hydrocarbons directed towards the region of nanopillar growth.

[94; 104] shows that the presence of a surface film on the sample surface affects the diffusion conditions and, accordingly, the tip growth dynamics. This is due to the appearance of a deposited layer and dissociation products of hydrocarbon molecules on an initially clean substrate, which facilitate the capture of molecules moving along the surface. As a result, there is a weakening of the diffusion flow of hydrocarbons and, as a consequence, a decrease in the rate of vertical growth of the nanopillar up to its complete cessation is observed. The deposition of molecules at a distance from the point of incidence of the primary beam may indicate their interaction with backscattered elec-

trons. Experiments show that the growth rate of a carbon tip depends on the atomic number of the substrate material. Its value is greater for substrates with a lower atomic number, which is consistent with the assumption about the effect of electron backscattering. The intensity of backscattering increases with the atomic number of the sample material, which means an increase in the electron flux escaping through the surface outside the point of incidence of the primary beam. This weakens the diffusion flow of hydrocarbons to the area of deposition and slows down the growth of the nanocolumn.

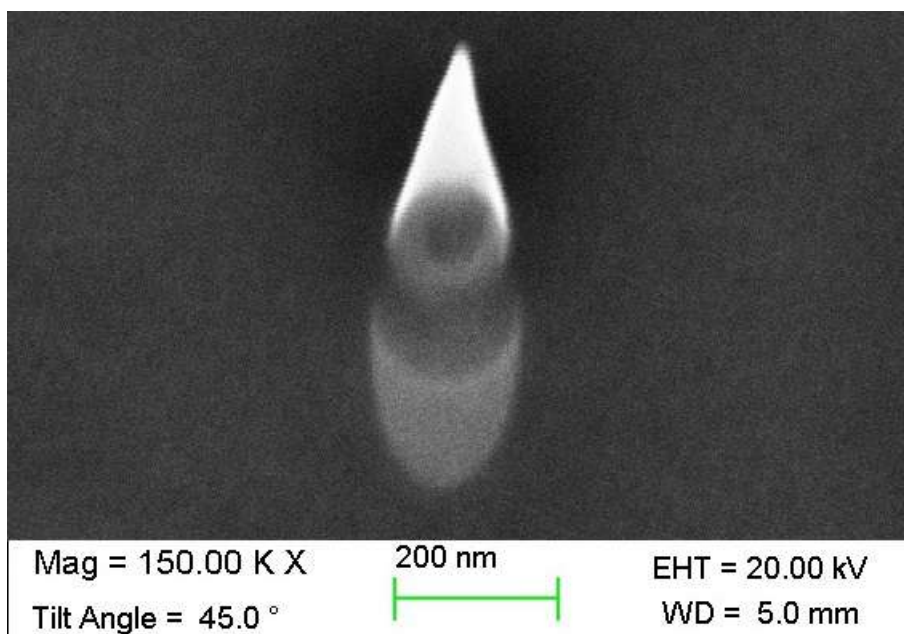


Fig. 4.2 — Nanopillar on a 40nm thick amorphous carbon film obtained by electron beam induced deposition with an initial energy of 20keV and a current of 10pA (view at an angle of 45°)

In order to elucidate the role of various types of electrons in the formation of a carbon deposit on the surface, a series of experiments was carried out, for which thin films of amorphous carbon obtained by thermal vacuum evaporation instead of massive single crystals were used as substrates (Fig. 4.2).

The difference between the film and the massive substrate can be traced in the diagram shown in Fig. 4.3.

The use of thin films makes it possible to virtually exclude the influence of processes associated with electron backscattering, since the electrons of the primary beam pass through the sample almost without collisions. According to the results of computer simulation [105], the passage of the incident beam through the film causes secondary electron emission from both sides of the film (in the area of penetration of PE and in the area of their exit). Secondary electrons generated in these areas participate in dissoci-

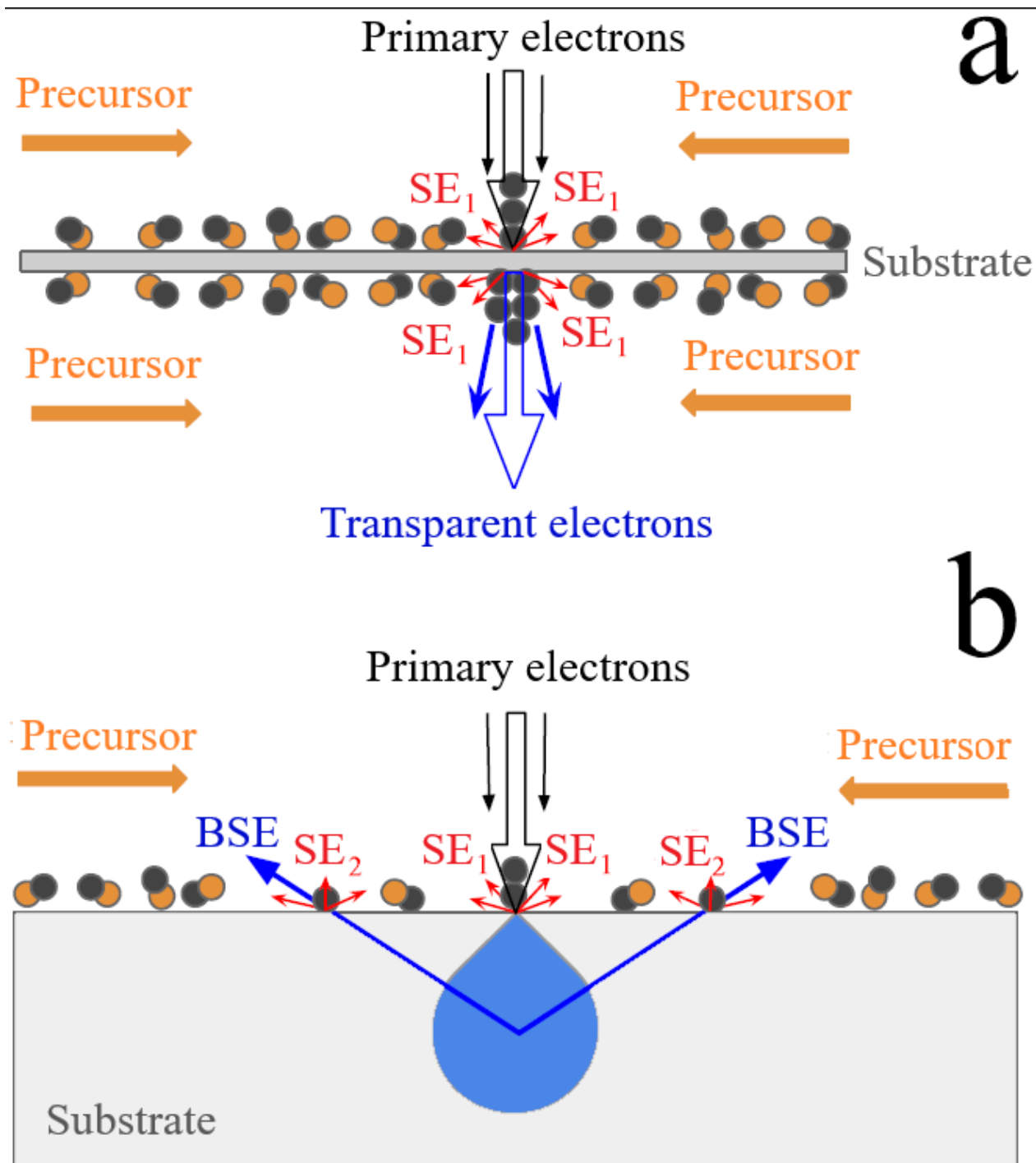


Fig. 4.3 — Scheme of experiment on induced deposition of nanopillars: a) on a thin film; b) on a massive substrate

ation processes and, accordingly, carry out the induced precipitation of hydrocarbons. In our experimental study[106], we were able to observe the vertical growth of carbon structures on both sides of the film (Fig. 4.4).

It can be argued that the deposition of hydrocarbons on thin films is produced by primary and secondary electrons generated by them. However, as the primary beam current increases, the vertical growth rate of the nanocolumn decreases. An illustration

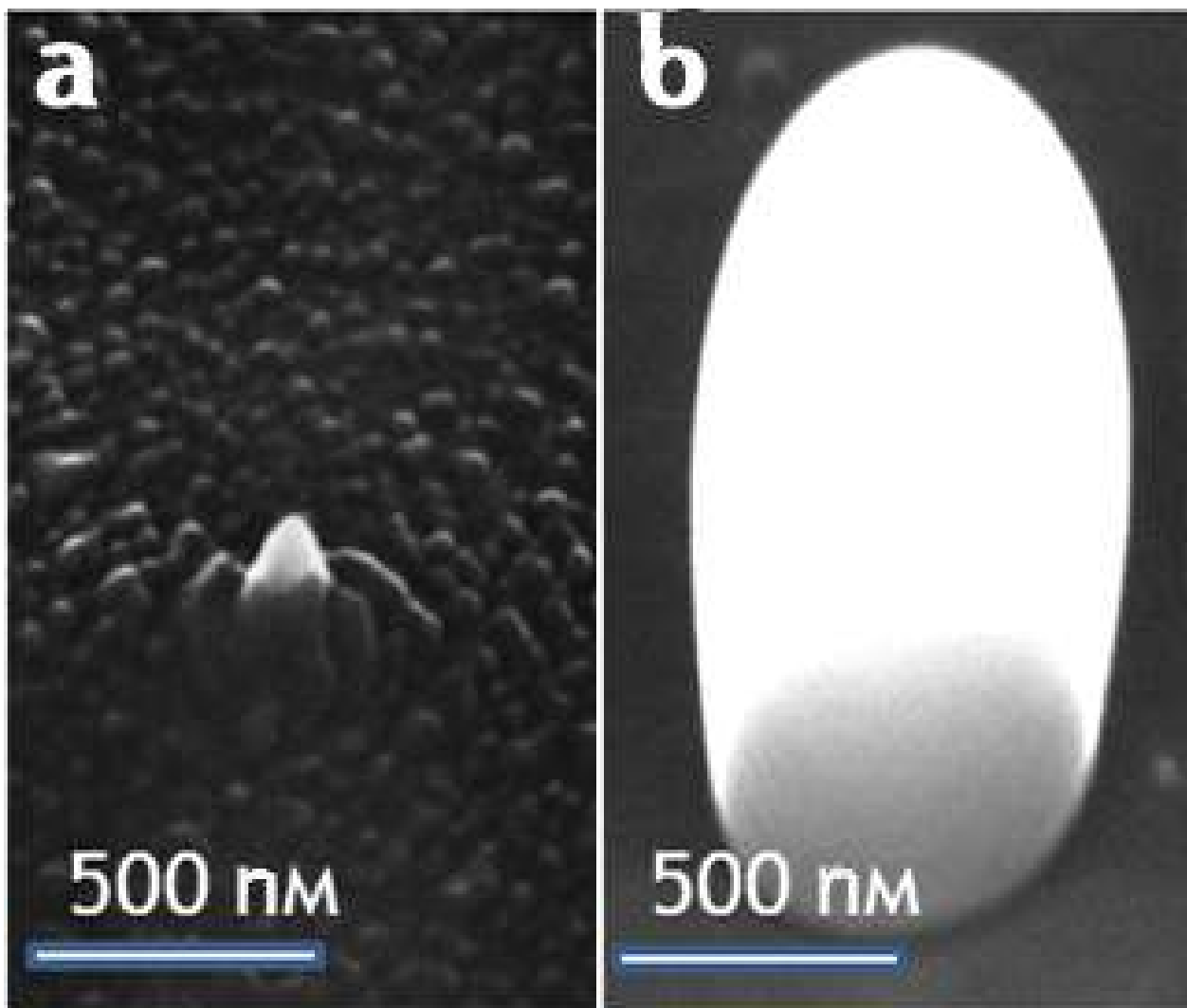


Fig. 4.4 — Nanopillars obtained by the method of induced deposition on both sides of a 180nm thick amorphous carbon film under the action of a primary beam with an electron energy of 20keV and a current of 370pA for 320 seconds: a) view from beam incidence sides; b) view from the back of the film

is the comparison of the heights of carbon tips obtained at two different current values, shown in Fig. 4.5 a. We assume that this is due to the emission of secondary electrons (SE_1) from the top and side surface of the growing nanocolumn. The SE flow from the side surface causes deposition and forms a local change in the relief at some distance from the point of incidence of the primary beam. This weakens the diffusion flow of molecules and delays the surface diffusion of hydrocarbons to the center of the nanopillar, reducing its growth rate (Fig. 4.5 b). Due to the low energy, SE practically do not pass through the film; therefore, the appearance of a similar relief on its reverse side at a distance relative to the PE beam axis is not observed.

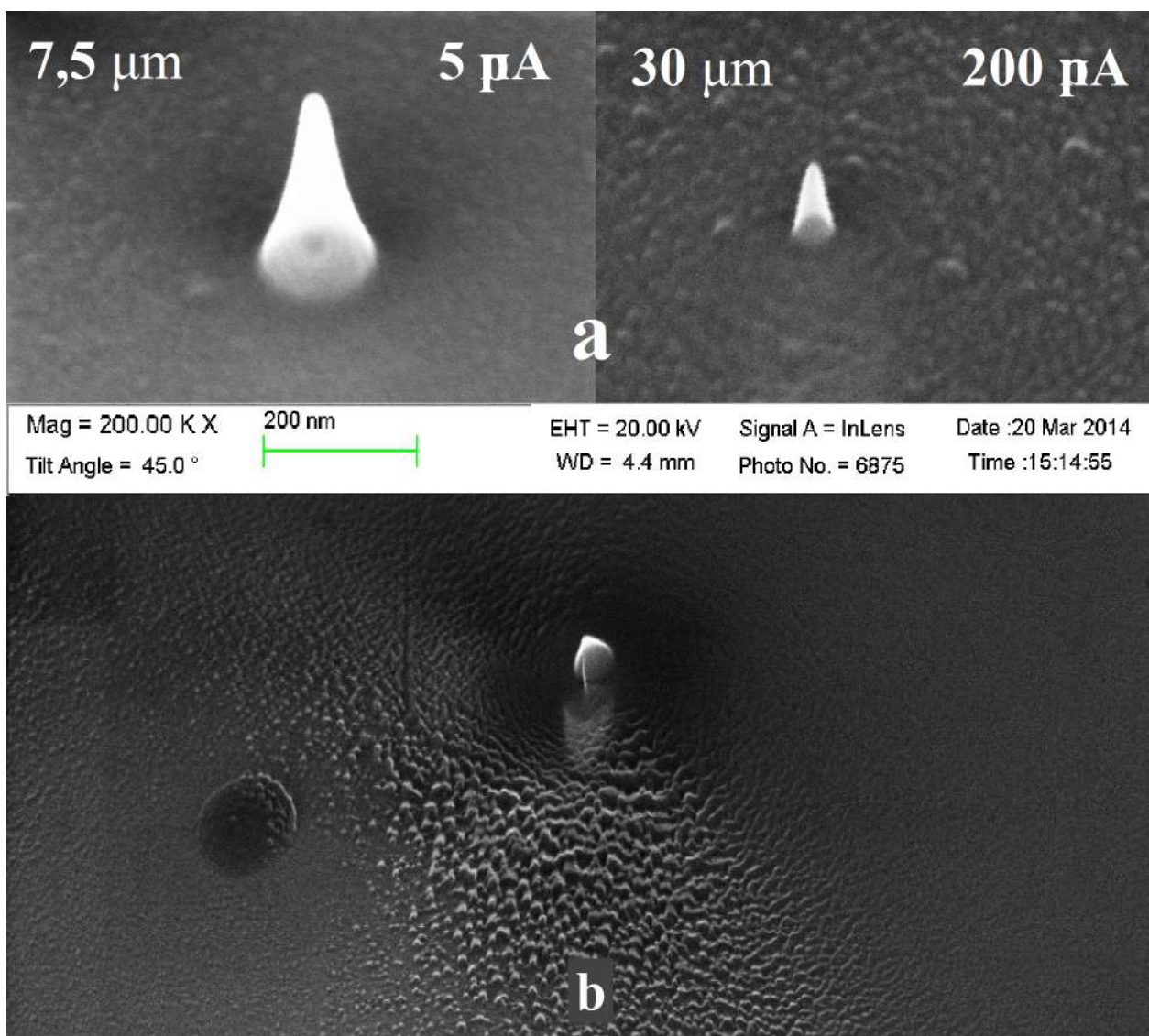


Fig. 4.5 — Growth of nanopillars on a thin film of amorphous carbon: a) comparison of structures obtained at different values of the PE current; b) a snapshot of the tip and the surrounding microrelief that appears on a thin film when irradiated with a beam with a relatively high current value

An increase in the film thickness leads to an increase in the BSE current through the surface up to values corresponding to scattering from a bulk sample. BSE interact with adsorbed molecules, as well as with the molecules of the diffusion flow. For example, on the surface of pyrolytic graphite, the growth of nanopillars upon irradiation with an electron beam with an energy of 20keV and a current of 10pA is observed to grow at a high rate for several seconds. With longer irradiation, the growth rate decreases until the complete cessation of the deposition processes. A further increase in the irradiation time leads to a decrease in the height of the nanocolumn, i.e., its etching is observed. On an amorphous carbon film with a thickness of 100nm, the action of a similar electron

beam caused the growth of a carbon nanopillar on both sides of the film. However, the growth rate was two to three orders of magnitude lower than in the case of pyrolytic graphite [95].

In addition to the thickness and material of the substrate, as well as the composition of the atmosphere of residual gases, the growth of carbon structures is affected by the state of the sample surface. For example, applying a polycrystalline aluminum film to the surface of polished aluminum by thermal spraying leads to an increase in roughness. In this case, the nanowire growth rate decreases several times.

The main controlled parameter that determines the nature and dynamics of induced deposition is the current of the primary electron beam.

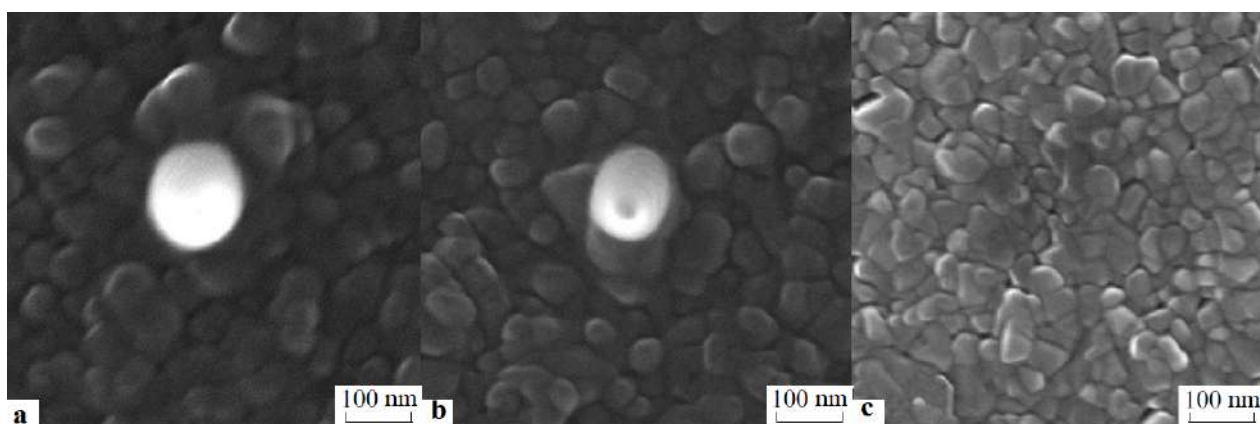


Fig. 4.6 — Illustration of the dependence of the volume of a nanocolumn grown by induced deposition on a massive silicon substrate with an aluminum layer deposited by an electron beam with an initial energy of 20 keV on current: a) 100 pA, b) 175pA, c) 300pA

On Fig. 4.6 images of nanopillars obtained for three different values of the SE current upon irradiation of the surface of a polycrystalline aluminum film deposited on a massive silicon substrate are presented. When viewed from above, the nanopillars are round spots, the brightness of the dots inside of which is proportional to the height relative to the surface. One can clearly see a decrease in the diameter and brightness of the spot, and, accordingly, the volume of the growing nanocolumn with increasing current (Fig. 4.6 a - b), and for values of the primary beam current greater than 275 pA (Fig. 4.6 c) no nanopillar formation was observed at all. Increasing the current causes the deposition mode to change from a reaction rate limited mode to a mass transfer limited mode where the deposition occurs at a distance from the point of incidence of the electron beam.

The influence of the material and the state of the sample surface on the growth rate of nanotips can be explained by analyzing the balance equation between the flow of molecules to the tip and the sum of the flows deposited and desorbed from the region of the tip. It looks like

The effect of the material and state of the sample surface on the growth rate of nanopillars can be explained by analyzing the diffusion path λ_{diff} of the precursor molecule.

$$\lambda_{\text{diff}} = (D\tau)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{D\tau_{\text{diff}}\tau_{\text{dis}}}{\tau_{\text{diff}} + \tau_{\text{dis}}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.1)$$

where D is the surface diffusion coefficient, $1/\tau = 1/\tau_{\text{diff}} + 1/\tau_{\text{dis}}$ is the average lifetime of a molecule on the surface, τ_{diff} - average time of a molecule on the surface before its desorption, $\tau_{\text{dis}} = e/(\sigma j)$ - average time of molecule dissociation, σ - dissociation cross section molecules, j is the current density.

The bases of the tip are reached by molecules that have fallen into a circle with a radius of λ_{diff} , which can cross the exit region of the BSE and SE. This is facilitated by the purity and smoothness of the substrate, which have a positive effect on the surface diffusion coefficient D , as well as a low emission coefficient and a low primary current density, which determine the dissociation time of molecules τ_{dis} .

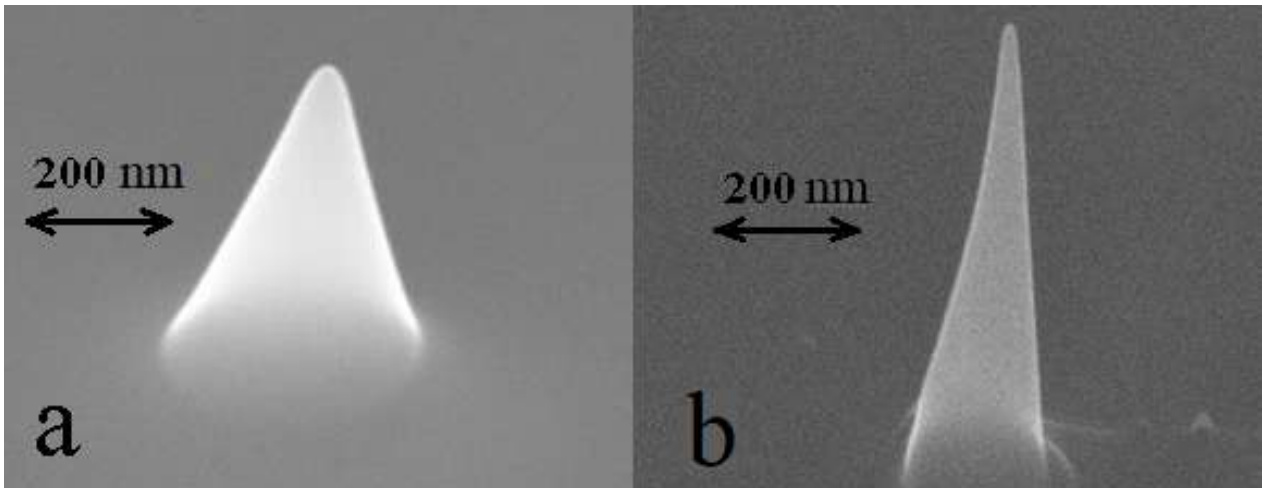


Fig. 4.7 — Comparison of nanopillars obtained on massive highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) upon irradiation with an electron beam with an initial energy of 20 keV and current value: a) 350pA; b) 10pA

The current density at the point of incidence of the electron beam is maximum; therefore, the dissociation of precursor molecules is most probable there. Non-volatile decay products of molecules as a result of interaction with electrons eventually form

a relief at the point of incidence, resembling a column in shape. Changing the value of the current of the incident electron beam changes not only the rate of its vertical growth, but also the shape of the nanocolumn. Figure 4.7 shows a comparative image of two nanopillars obtained by irradiating freshly split pyrolytic graphite (*HOPG*) with an initial energy of 20keV and a beam current of 350pA (a) and 10nA (b). The choice of the substrate is related to the atomic smoothness of the *HOPG* surface and, accordingly, makes it possible to achieve a higher surface diffusion coefficient, which, in turn, increases the diffusion path of the precursor molecules. This also makes it possible to exclude the influence of the surface topography on the processes of induced deposition.

It can be seen from the figure that with an increase in the beam current, the vertical growth rate of the nanocolumn decreases, while the lateral component of the growth rate increases, i.e., the tip base radius increases. The reason for this is an increase in the contribution of secondary electrons knocked out by the BSE to the processes of dissociation of molecules at a distance from the point of incidence. In electron lithography, this phenomenon is called the proximity effect. From the works devoted to its study [107], it is known that the distribution of electron density that occurs during normal incidence of a beam of accelerated electrons can be represented by the sum of two Gaussian curves. One of them describes the distribution of the current density in the incident primary beam, and the second describes the distribution in the flow of backscattered electrons emerging through the surface.

$$\begin{aligned}
 & C_1 \exp \left[- (r/B_1)^2 \right] - \text{primary electrons,} \\
 & C_2 \exp \left[- (r/B_2)^2 \right] - \text{backscattered electrons} \quad (4.2)
 \end{aligned}$$

where $B_1 \approx 0.1 - 0.2\mu m$, $B_2 \approx 1.0 - 1.2\mu m$, $C_1/C_2 \approx 1.5 - 3$ for a primary electron beam with an initial energy of 25keV, silicon incident on the substrate.

From the above estimate of the ratio of the electron density distribution parameters in the primary and scattered flows, we can conclude that the PE distribution has a significantly larger amplitude than the BSE distribution. Also, the magnitude of the PE current decreases much faster with distance from the drop point.

Both PE and WRE are involved in the reactions of dissociation of precursor molecules. The deposition process in the central region near the point of incidence of the electron beam is carried out mainly by primary electrons. However, due to the relatively sharp decline in the corresponding distribution, as we move away from the

point of incidence, the contribution of the BSE current increases. In terms of a change in the diffusion flux, this means that a part of the precursor molecules will decompose upon interaction with the BSE, not reaching the point of incidence of the primary beam. Consequently, the processes of deposition and growth of a nanocolumn at the center of the surface electron density distribution, starting from a certain current value, are determined not by the number of incident electrons, but by the number of molecules that have reached the central region. The corresponding settling regime is called the mass transfer limited growth regime. In this mode, in addition to the growth of nanopillars, the formation of another type of microrelief, microrings, is possible.

Thus, observation of the dynamics of induced hydrocarbon deposition in the regime limited by the reaction rate makes it possible to identify the factors that determine surface diffusion under conditions of irradiation with a focused beam of accelerated electrons:

1. Sample surface condition affects the amount of diffusion flux that reaches the irradiated area. High roughness reduces the diffusion coefficient, which leads to a reduction in the diffusion length λ_{dif} (4.1) and, accordingly, limits the size of the area from which the precursor is collected.
2. Sample material specifies the magnitude and distribution of the current density, which determine the dissociation time of molecules τ_{dis} , and, accordingly, the diffusion length.
3. Current and energy of the primary beam electrons also has a significant effect on the nature of the induced deposition. In particular, the beam current is the determining parameter for establishing the deposition regime, and the PE energy determines the size of the electron exit region, which plays an extremely important role for deposition in the mass transfer-limited regime.

Microrings that appear during long-term deposition in this mode will be the subject of discussion in the next section of this work.

4.1.2 Deposition of micro-rings in a mode limited by mass transfer

In addition to nanopillars, electron beam-induced deposition also makes it possible to create microrings on the surface. Electron beam-induced mass-transfer-limited

deposition allows the creation of objects called microrings. The change in the size and shape of these microrings is closely related to the features of the scattering of a focused beam of accelerated electrons in a solid, for example, to the distortion of the interaction region in samples that are inhomogeneous in chemical composition compared to chemically homogeneous crystals. Further discussion aims to reveal the nature of this relationship.

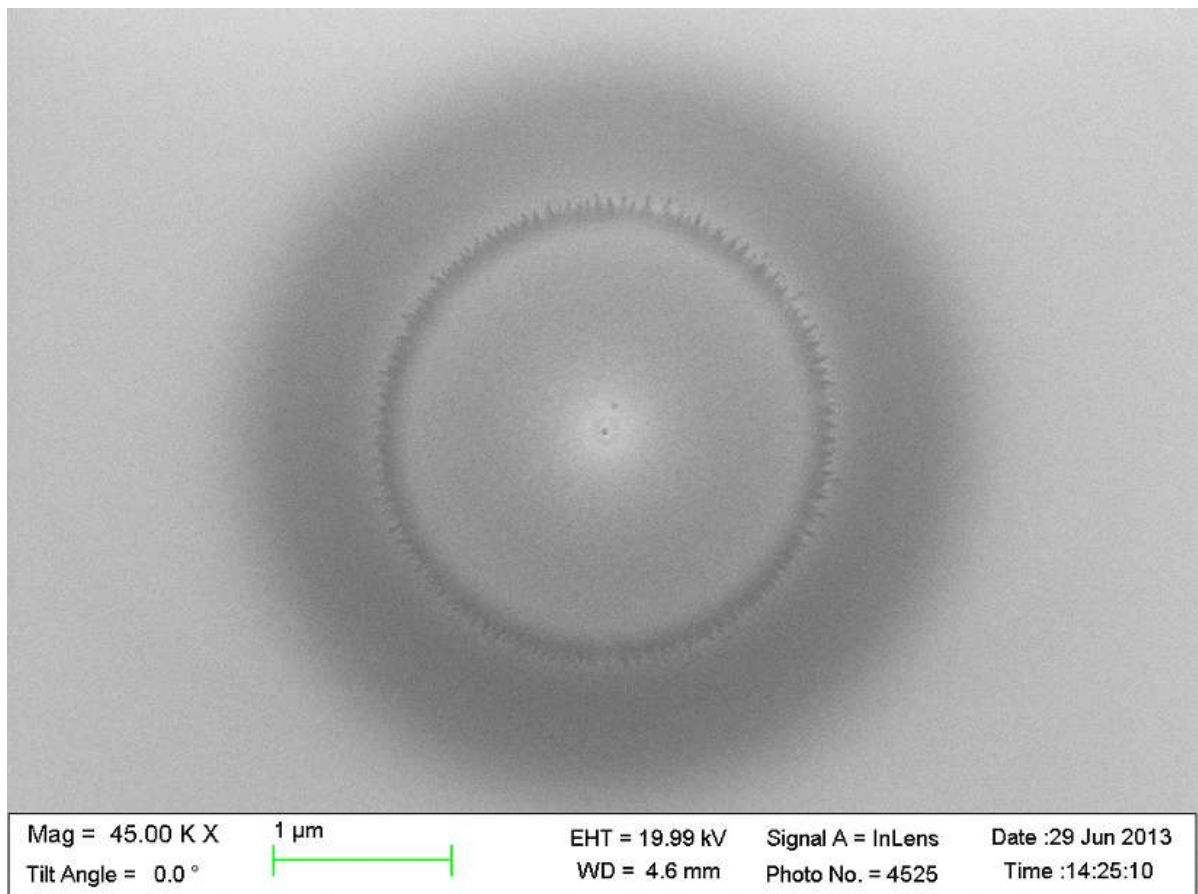


Fig. 4.8 — An example of a carbon microring grown on a gallium arsenide substrate by irradiation for 15 minutes with an electron beam with an electron energy of 20 keV and a current of 385 pA

Irradiation of the sample with a focused electron beam generates a stream of secondary and scattered electrons in a certain region around the point of incidence. The corresponding spatial distribution of the electron density has a maximum at the center and decreases monotonically with distance from it. Incident and scattered electrons escaping through the surface can dissociate the adsorbed molecules. The decrease in the concentration of molecules accompanying irradiation leads to the appearance of a diffusion flux in the direction of the irradiated region. At a certain current value, the majority of molecules decompose without reaching the point of incidence of the pri-

mary beam. As a result, a settling regime is established that is limited by mass transfer. In this regime, almost no induced deposition occurs near the point of beam incidence. The electron density distribution at normal incidence of the primary electron beam has cylindrical symmetry. With prolonged irradiation, an object appears on the surface of the sample, shaped like a volcano or a ring.

On Fig. 4.8 shows an example of a carbon ring deposited on a gallium arsenide (*GaAs*) single crystal substrate upon irradiation with an electron beam with an initial energy of 20keV and a current of 385pA for 15 minutes . Molecules of hydrocarbons contained in the atmosphere of residual gases of the vacuum chamber act as a precursor. The resulting ring, as can be seen from the figure, is symmetrical and has fairly clear boundaries.

Under the action of electron irradiation, both nanopillars and microrings can appear on the surface of the same sample. The conditions for establishing the growth regime are specified by the spatial distribution of the surface current density of secondary and scattered electrons. The typical shape of this distribution is shown in Fig. 4.9.

On the curve of the dependence of the current density on the distance to the point of incidence of the primary beam, two regions can be conventionally distinguished. The first region is located near the point of incidence of the beam and represents a sharp drop in the current density from the maximum value. The main contribution to the distribution in this section is related to the BSE, which arose due to the deviation by an angle of more than 90 degrees as a result of a small number of collisions. The second region is a more gentle decrease in the current density, located at some distance from the point of incidence. It is mainly formed due to the BSE, which appeared as a result of multiple scattering.

According to the terminology used in the theory of electron diffusion (Section 1.1.2), region 1 corresponds to the single scattering regime, and region 2 corresponds to the regime of multiple scattering passing into electron diffusion. It is known from published works on simulation of induced deposition [98; 104] that the 1 region plays a significant role when considering induced deposition processes in the reaction rate limited regime. In this mode, carbon structures are formed that have the shape of nanopillars, which were discussed above. The growth of microring-type carbon structures occurring in the mass-transfer-limited regime is determined mainly by the 2 region. The behavior of the electron density in this part of the distribution is related to the internal

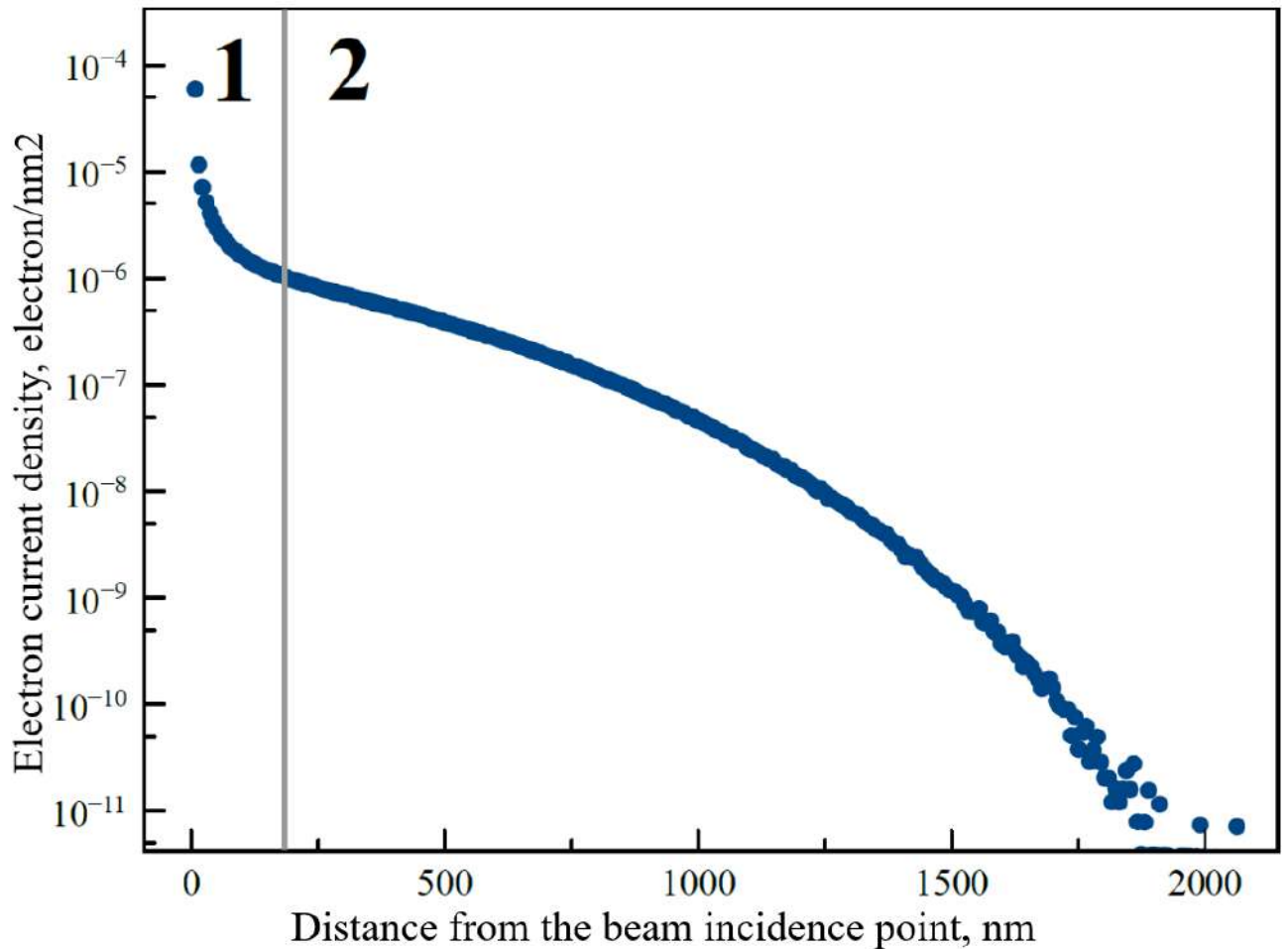


Fig. 4.9 — Curve of the dependence of the current density of the BSE on the distance to the point of incidence of the primary electron beam, obtained by modeling the scattering of 10 mln. electrons with an energy of 20 keV in a massive sample of gallium arsenide; region 1 corresponds to the single scattering regime, region 2 - to the regime of multiple scattering passing into electron diffusion

properties of the sample, in particular, the shape of the interaction volume, and deserves more detailed consideration.

Behavior of the surface current density at a distance from the point of incidence of the primary electron beam

The relationship between the spatial distribution of the BSE on the surface of the sample and the shape of the volume of interaction in its thickness is obvious from the point of view of the theory of electron diffusion. Considering the surface as a cutting

Table 1 — Comparison table for penetration depth(Z_{max} , Z_b) and BSE exit radius(R)

Material	Z_{max} , nm	Z_b , nm	R , nm	Z_{max}/Z_b	Z_{max}/R
C	5670	2430	4700	2.33	1.21
Si	3820	1650	3090	2.32	1.24
Al	3420	1420	2800	2.41	1.22
Cu	1050	445	830	2.36	1.27
Au	565	240	430	2.35	1.31
Pt	510	212	380	2.41	1.34

plane with respect to the interaction volume, it is easy to understand that the surface current density distribution is a part of the volume distribution (Fig. 1.4). In order to determine the ratio between the maximum penetration depth (Z_{max}) and the lateral size of the BSE emission area through the surface (R), as well as the BSE exit depth (Z_b) for samples differing in chemical composition, computer simulation of electron beam scattering was performed using the Monte Carlo method. Fig.4.10 illustrates the position of the boundaries of the BSE penetration and exit regions of interest to us (the trajectories of electrons emerging through the surface are marked in red). The simulation results are presented in Table 1 (values of Z_{max} , Z_b and R were determined for 1% of published BSEs).

From the presented data, we can conclude that the ratios of the maximum exit depth to the exit depth of the BSE Z_{max}/Z_b and to the size of the exit region of the BSE Z_{max}/R weakly depend on the position of the element in the periodic system. That is, we can say that the shape of the volume of interaction does not depend on the material under study.

The maximum penetration depth Z_{max} is a value that characterizes the size of the interaction volume of the material, so the relationship between the size of the emission region R and the depth of the BSE exit Z_b , and, accordingly, with Z_{max} , makes it possible for us to estimate dimensions of the volume of interaction through the observed spatial distribution of the BSE. From the point of view of practical use, the problem is reduced to determining the size of the BSE output region.

It is known that the size of the exit region of the trajectories of the BSE depends on the accelerating voltage and the material of the sample. In order to estimate R , the semi-empirical relations obtained in [28] are widely used. The radius R_z calculated by the formula (1.4) strictly limits the area of exit of all BSE through the surface. In fact, the spatial distribution of the BSE does not have a sharp boundary and can be approximately

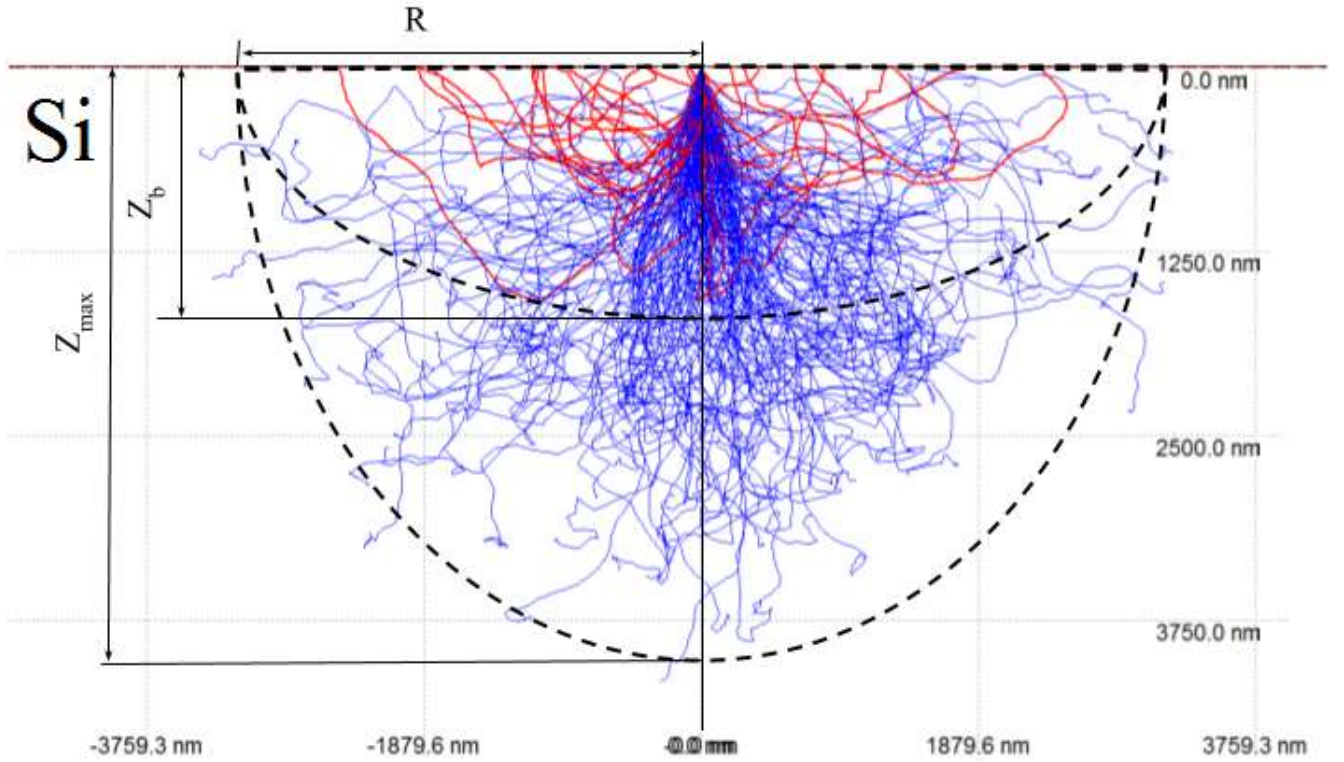


Fig. 4.10 — Illustration of the location of the boundaries of the penetration and exit regions of electrons by the example of the scattering trajectories of the primary beam with an initial energy of 20keV in silicon

described by a Gaussian curve. The distribution of current I_r of backscattered electrons emitted from the outer side of a circle with radius r corresponds to the equation:

$$I_r = \int_r^{\infty} 2\pi r j_r dr = 2\pi\sigma^2 j_0 \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right). \quad (4.3)$$

The length of the BSE output region, as can be seen from (4.3), is characterized by the standard deviation σ . The relationship between these quantities can be expressed as $R = \gamma\sigma$, where γ is a parameter whose value is chosen according to the estimates of the numerical coefficients in (1.4). For practical application, in what follows, instead of the value σ , we will use the radius of the circle r_k , cutting off the given part $\alpha = \frac{I_{rk}}{I_0}$ of the FEM from the outside of the circle. This substitution is justified by the fact that the radius r_k grows proportionally to σ and is needed to relate the size of the BSE exit region to the radius of the carbon microring formed on the sample surface as a result of induced deposition. For the regime of interest to us, which is limited by mass transfer, the diffusion flux directed to the point of incidence of the primary beam is much greater than the direct flux of molecules adsorbed on the surface from the gas phase. As a result of the dissociation and deposition of precursor molecules under the

action of scattered and secondary electrons, as one moves towards the center of the emission region, the diffusion flux weakens, and the volume of the deposited material, correspondingly, increases. At some distance r_k from the point of incidence of the primary electron beam, the diffusion flux value becomes almost equal to zero. The resulting shape of the carbon deposit is a ring with a radius of r_k . The size of this carbon microring can be used to estimate the extent of the BSE exit region. Let us dwell in more detail on the measurement of the diameter and the features of its profile.

Measuring the diameter and vertical growth rate of carbon microrings

One of the main objects considered in this work is a carbon microring. In this regard, the problem arises of measuring the diameter of the microring under study by processing microphotographs obtained using SEM. When we are dealing with a surface image, we only have access to a map of the intensity distribution of the recorded signal, expressed in grayscale. In this case, the measurement of the size of any object is reduced to the search for contrasting areas that reflect the correct, in our opinion, the position of the boundaries. These areas, generally speaking, can be chosen in different ways.

On Fig. 4.11 a snapshot of a carbon ring is presented and possible options for choosing its boundary are marked. The 1 mark corresponds to the initial stage of hydrocarbon sedimentation and, generally speaking, can be interpreted as the boundary of the BSE outflow area. The 2 region corresponds to the maximum height difference, and the 3 mark corresponds to the absence of deposition near the point of incidence of the electron beam. As can be seen from the figure, the boundaries of 1 and 3 are quite strongly blurred, while the boundary of 2 is much sharper. This is caused, first of all, by the difference in the mechanism of formation of their contrast. From the atomic force microscope image shown in the image, we can conclude that the change in the relief near the points 1 and 3 is insignificant, so the ability to distinguish is associated with the contrast of materials in the SEM. At the same time, a much more serious change in the morphology in the region 2 leads to the appearance of a topological contrast. Given that for light substances close in atomic number to carbon, the contrast of materials is less pronounced, the measurement of the characteristic size using the morphology fea-

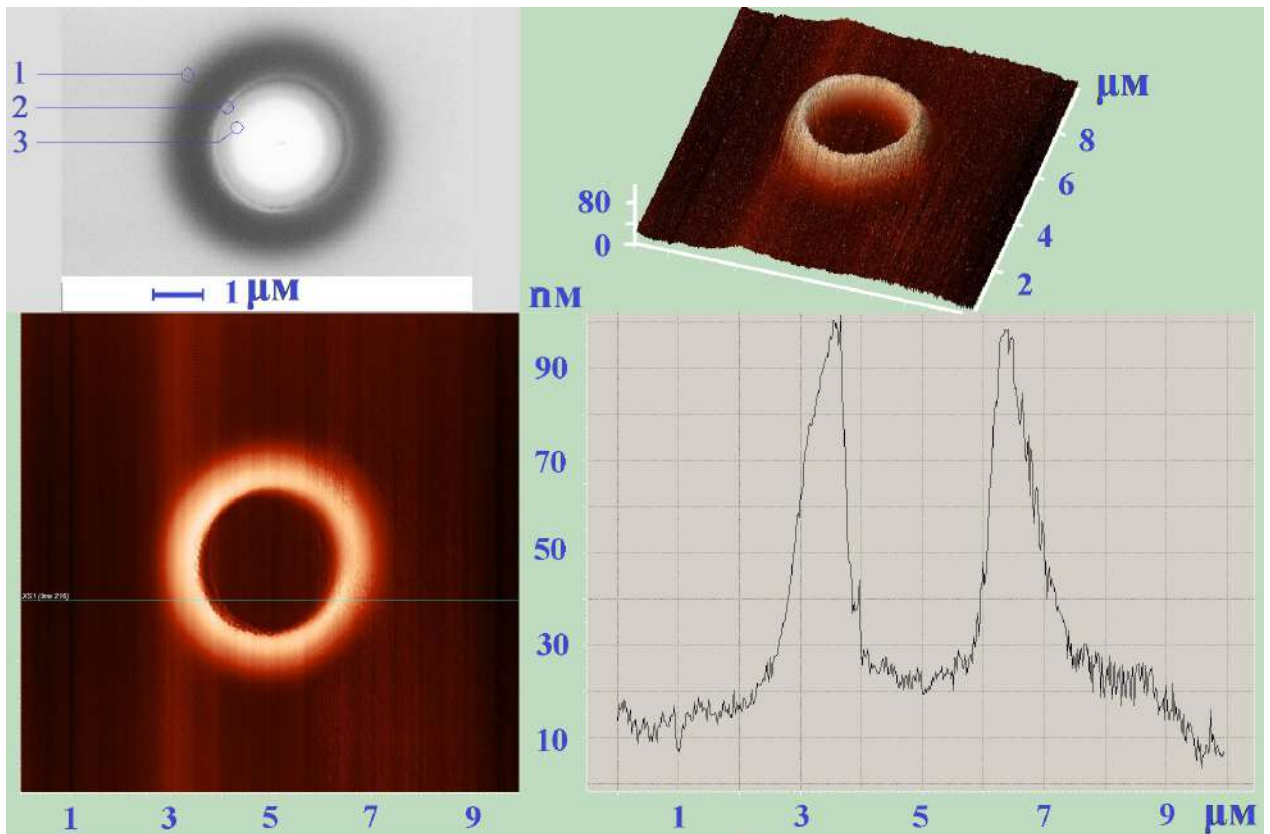


Fig. 4.11 — Experimentally obtained by irradiation with a primary beam with an energy of 20 keV on GaAs carbon ring. SEM and AFM images

ture seems to be more preferable. Thus, we have chosen the reference boundary for the area 2.

To relate the data obtained during the processing of SEM micrographs with elements of real carbon structures, consider the cross section of the image in Fig. 4.11. The area of interest to us is a kind of asymmetric peak, with a sharp rise and a gentle decline, when viewed relative to the center of the ring. The top of this peak appears as the brightest area of the image in the SEM, and its base from the side of the center is the darkest. On the one hand, under certain experimental conditions, the peak may not have a pronounced sharp peak, and the corresponding bright area in the image is blurred; on the other hand, the base of the peak always stands out quite sharply. Therefore, the boundary of the carbon structure measured by us, which makes it possible to judge the sizes of the obtained microrings, is composed of points corresponding to the base of the peak of the ring profile.

In practice, the procedure for searching for the carbon ring boundary is reduced to studying the brightness distribution, which can be plotted using the built-in *Smart SEM* software tool supplied with the microscope. An example of its application is shown in Fig. 4.12.

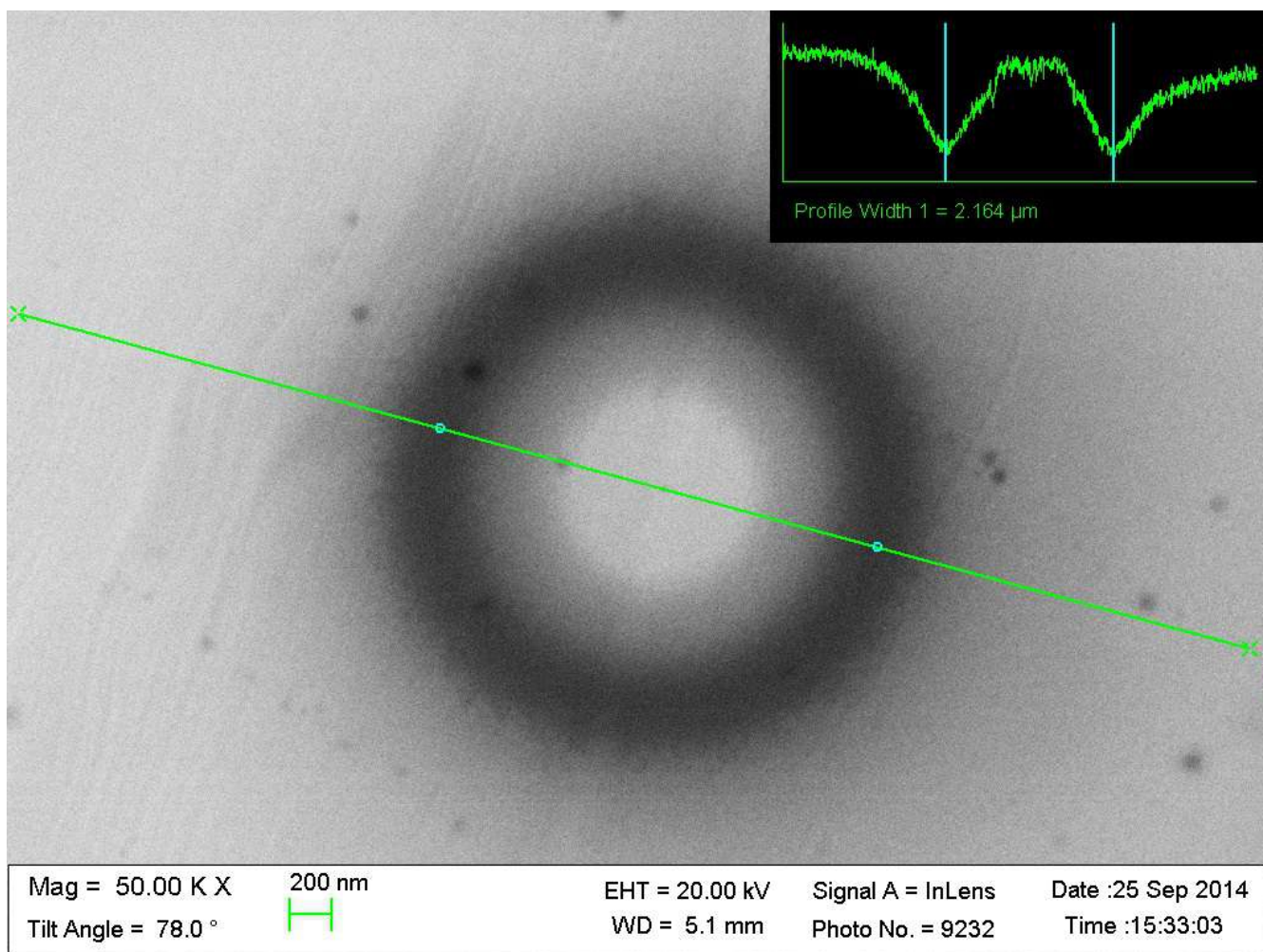


Fig. 4.12 — Measurement of the carbon ring diameter using image brightness distribution analysis in SEM

A more convenient way of processing is to use tools that allow you to calculate the average brightness distribution, for example, a small software product *RadialScan*. This program divides the image into a system of concentric rings with a step of one pixel. Next, the average value of the pixel brightness for each of these rings is calculated and the intensity distribution curve is plotted (Fig. 4.13). The use of *RadialScan* makes it possible to avoid errors in determining the ring size caused by the asymmetry of its shape or the presence of relief features, for example, dust grains or microcracks, which are typical for thin gold films.

When studying the induced deposition of hydrocarbons in a regime limited by mass transfer, the question arises about the possible dependence of the dimensions of the resulting structure on the time of exposure to the electron beam. The dynamics of the formation of carbon microrings upon irradiation of samples with electrons is rather complex. The area from which diffusion of molecules occurs is significantly times

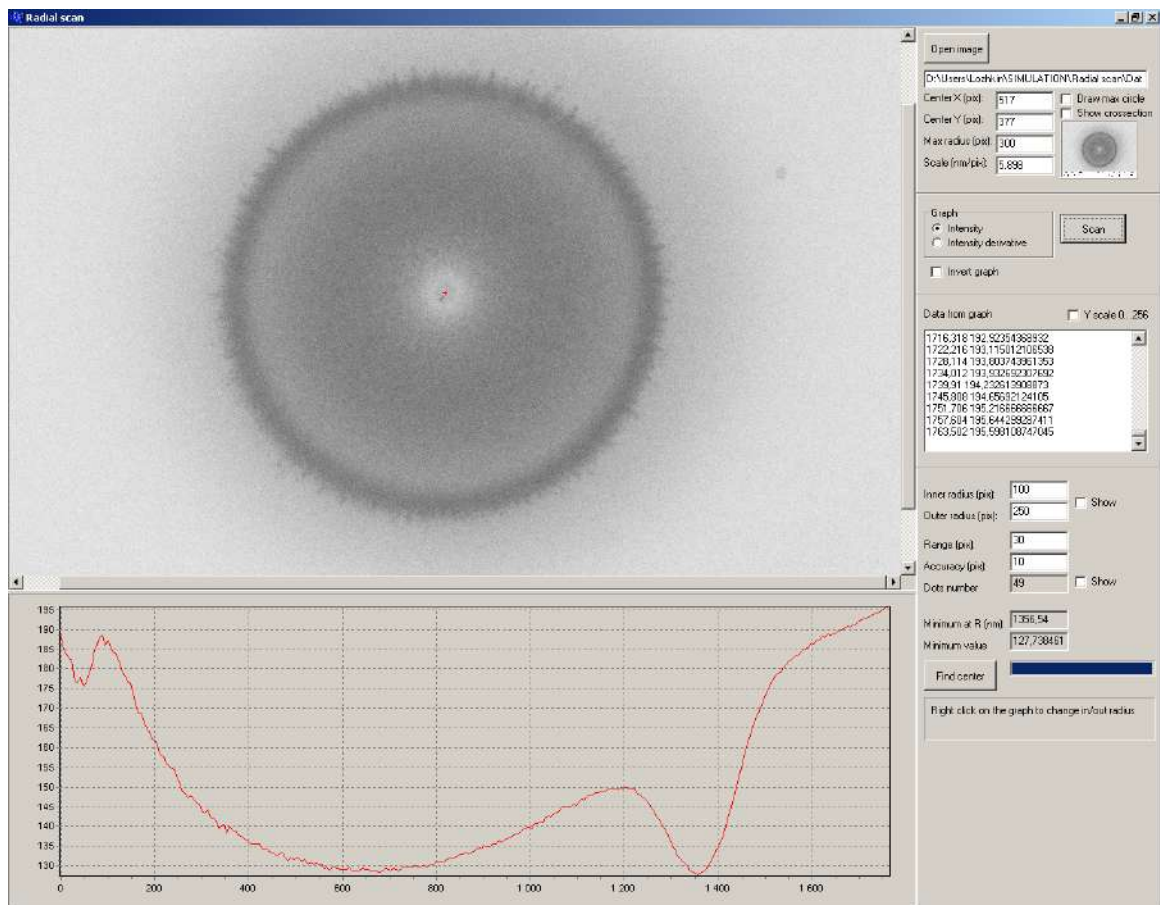


Fig. 4.13 — Measuring the diameter of a carbon ring by analyzing the image brightness distribution using the RadialScan program

Table 2 — Table of dependence of microring dimensions on deposition time

Irradiation time, min.	Ring height (± 1), nm	Ring radius (± 20), nm
20	06	804
40	10	835
60	15	953

greater than the area of the BSE exit region. This statement is based on the relationship between the molecular path in the adsorbed state, λ_{diff} , and the radius of experimentally observed carbon microrings, r_k : $\lambda_{\text{diff}} \gg r_k$. In this case, it seems reasonable to assume that the diffusion flux is also dynamically balanced. This means that the rate of vertical growth of microrings must be constant in time.

An experimental study of the deposition on the surface of gallium arsenide *GaAs* using an atomic force microscope gives an almost linear dependence of the ring height on the exposure time. At the same time, the size of the ring changes only slightly (less than 15% with a 3 increase in height). Measurement data are presented in Table 2.

The linear dependence of the height of the microring on the time of exposure of the sample to electrons suggests that near the point of incidence of the electron beam, a quasi-stationary mode of growth of the carbon structure is established. In other words, near the irradiated region, the flux of the deposited precursor is in dynamic equilibrium with the flux of electrons dissociating molecules.

One of the parameters determining this regime is the current density of the incident beam. In the next section, we discuss in more detail the processes associated with electron-induced precursor deposition.

Model of induced deposition of a diffusion flux under conditions of electron irradiation

To describe the processes of precursor deposition induced by electrons, we use the equation for the deposition rate based on the mass conservation law:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = s \left(1 - \frac{n}{n_0} \right) J_{\text{gas}} + J_{\text{diff}} - \frac{n}{\tau_{\text{diff}}} - \frac{n}{\tau_{\text{dis}}}, \quad (4.4)$$

where n is the density (concentration) of adsorbed molecules, s is the sticking coefficient, n_0 is the reciprocal of the area occupied by the molecule, J_{gas} is the flow of molecules adsorbed on the surface from the gas phase, J_{diff} is the flux of molecules delivered by surface diffusion per unit surface area per unit time. The term in brackets is related to the limited surface area available for Langmuir adsorption.

Analytical solution of the diffusion equation (4.4) for the case of a region uniform in intensity irradiation in the form of a circle of radius R with boundary conditions

$$n(r \rightarrow \infty) = n_{\infty}; n(r = R) = n_R; \frac{dn_1}{dr}(r = R) = \frac{dn_2}{dr}(r = R); n_2(r = 0) = 0, \quad (4.5)$$

where n_1 and n_2 are the concentration of molecules outside ($r \geq R$) and inside ($r \leq R$) of the irradiated area, respectively, was obtained by Müller(*Müller*) [108].

Based on this solution, the concentration value at the boundary of the irradiated area n_R can be represented as

$$n_R \approx n_\infty \frac{1}{1 + (\lambda_{\text{dis}}/\lambda)\alpha}, \quad (4.6)$$

where $\alpha = \frac{K_0(R/\lambda) I_1(R/\lambda_{\text{dis}})}{K_1(R/\lambda) I_0(R/\lambda_{\text{dis}})}$, R - position of the outer boundary of the irradiated area, $\lambda = \lambda_{\text{diff}} = (D\tau)^{1/2}$ is the diffusion path of the precursor molecule, $\lambda_{\text{dis}} = (D\tau_{\text{dis}})^{1/2}$ is the molecular path in the irradiated region, and $I_0(x), I_1(x)$ and $K_0(x), K_1(x)$ - modified Bessel functions of the first and second order, respectively.

The quantity n_R determines the shape of the distribution of the precursor concentration $n(r)$ near the boundary of the irradiated region, which is described by the equation

$$n(r) \approx n_R \frac{I_0(r/\lambda_{\text{dis}})}{I_0(R/\lambda_{\text{dis}})} \quad (4.7)$$

and has the form shown in Fig. 4.14

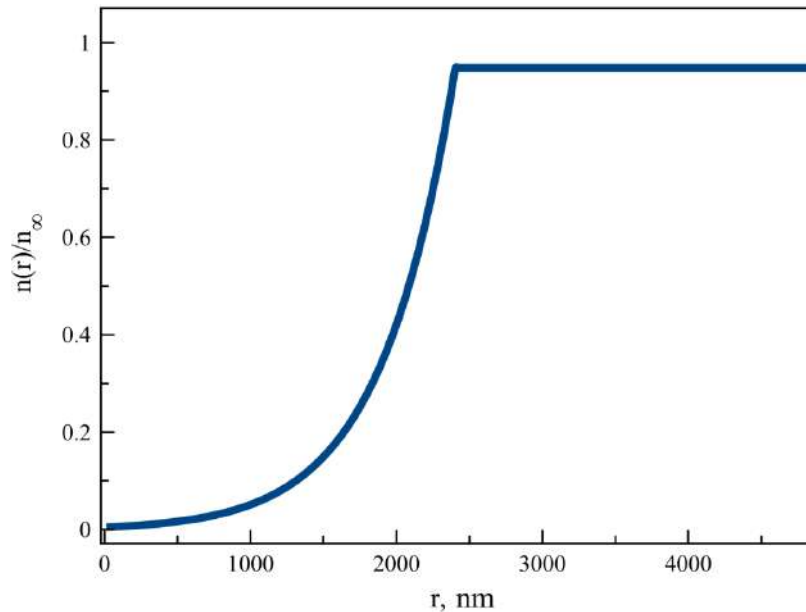


Fig. 4.14 — Precursor concentration distribution curve for uniform illumination of an area with radius $R = 2.429 \mu\text{m}$

In the case of a more complex current density distribution within the irradiated region, for example, having the form of a Gaussian curve, the value of the concentration n_R at different points will change. In order to describe the behavior of $n(r)$, one can numerically calculate the value of n_R for points located at different distances from the electron distribution center according to the formula (4.6). During the calculation, the

diffusion path length $\lambda_{\text{dif}} = 10\mu\text{m}$, as well as the radius $R = 2.429\mu\text{m}$ (corresponds to the radius of the microring, experimentally obtained at irradiation of massive silicon by an electron beam with an energy of 20keV and a current of 385nA) have fixed values. The change in the value of τ_{dis} and the corresponding λ_{dis} with the distance to the point of beam incidence is related to the current density $j(r)$, which can be taken, for example, from the results of computer simulation by the Monte Carlo method. The result of calculating the change in concentration $n(r)$ under conditions corresponding to the irradiation of massive silicon with an electron beam with an initial energy of 20keV and a current of 385pA is shown in Fig. 1. 4.15 a.

Knowing the behavior of the precursor concentration in the region of electron irradiation and the distribution of the electron flux density, we can estimate the resulting profile of the carbon microring by sequentially multiplying the concentration and current density values at the corresponding point. The resulting profile is a curve of the deposition rate as a function of the distance to the point of incidence of the primary electron beam. The process of induced deposition in a mode limited by mass transfer, in which the formation of microrings occurs, is considered to be quasi-stationary; therefore, it can be assumed that the deposition rate curve is similar to the profile of a microring formed on the irradiated surface. Rice. 4.15 b illustrates the process of obtaining a microring profile. The height of the microring is obviously determined by the duration of deposition; therefore, for clarity of comparison, the peak height of the calculated curve is normalized to the average height of the experimentally obtained microring.

Comparison of the curve calculated on the basis of the diffusion model and the Gaussian distribution of the BSE with the profile of the microring, experimentally measured by atomic force microscopy, is shown in Fig. 1. 4.16. In the presented figure, three main areas can be distinguished: the outer wall of the microring growing towards the center, the inner wall falling towards the center, and the central region inside the microring.

The slopes of the inner wall for the experimental and calculated curves are in excellent agreement with each other, the correspondence of the curves for the outer wall can be called quite good. The reason for the discrepancy can be the insufficient accuracy of the applied diffusion model, as well as the deviation of the BSE current density distribution curve from the Gaussian shape, associated with the contribution of secondary electrons, which can take part in the dissociation of precursor molecules, but are not

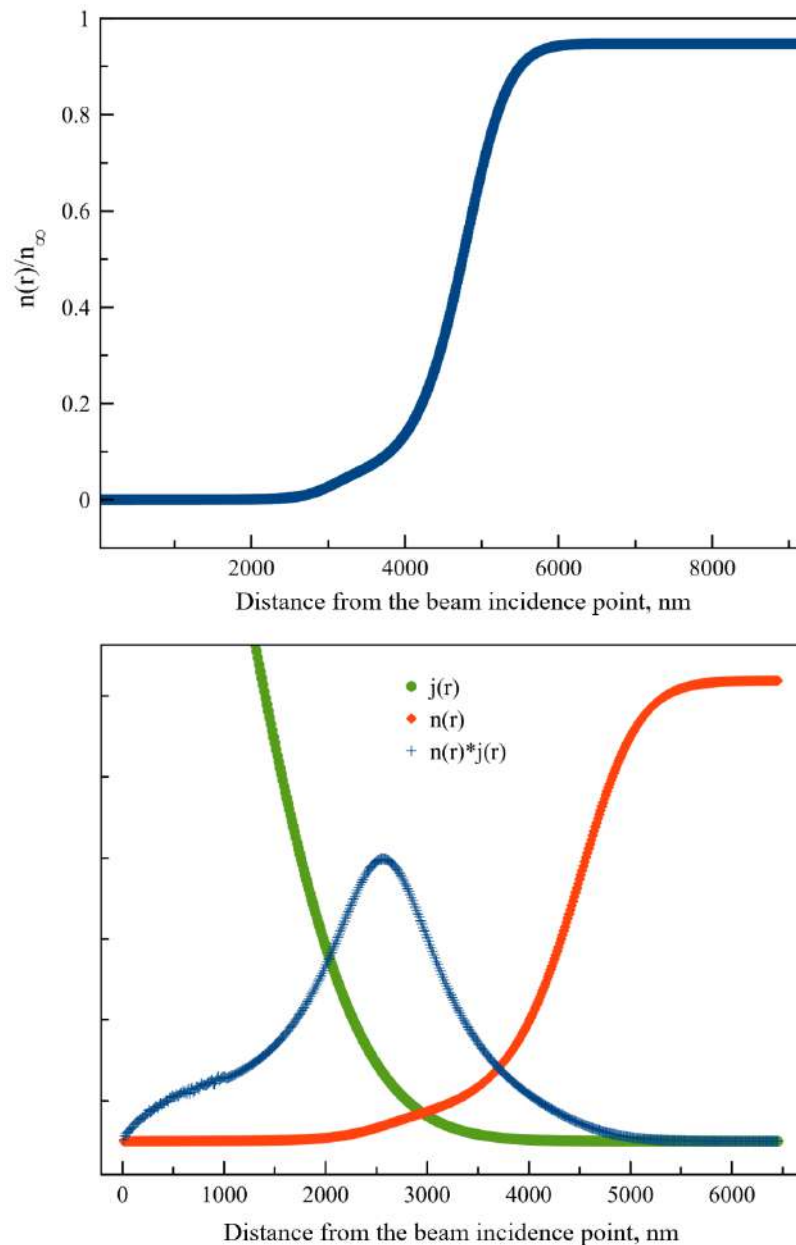


Fig. 4.15 — a) Curve of distribution of precursor concentration on the silicon surface under irradiation with an electron beam with an energy of 20 keV; b) Distribution curves of the precursor concentration, backscattered electron current density, and deposition rate as functions of the distance to the point of incidence of the electron beam

taken into account within this model. In the central part of the microring, we can only speak of a qualitative agreement between the model and experiment. The main reason for this is the lack of consideration of the initial stage of deposition in the resulting profile. It also seems quite probable that molecules with different long carbon chains can participate in the process of deposition. In the future, this issue will be discussed in more detail. Thus, we can conclude that there is a fairly good degree of agreement

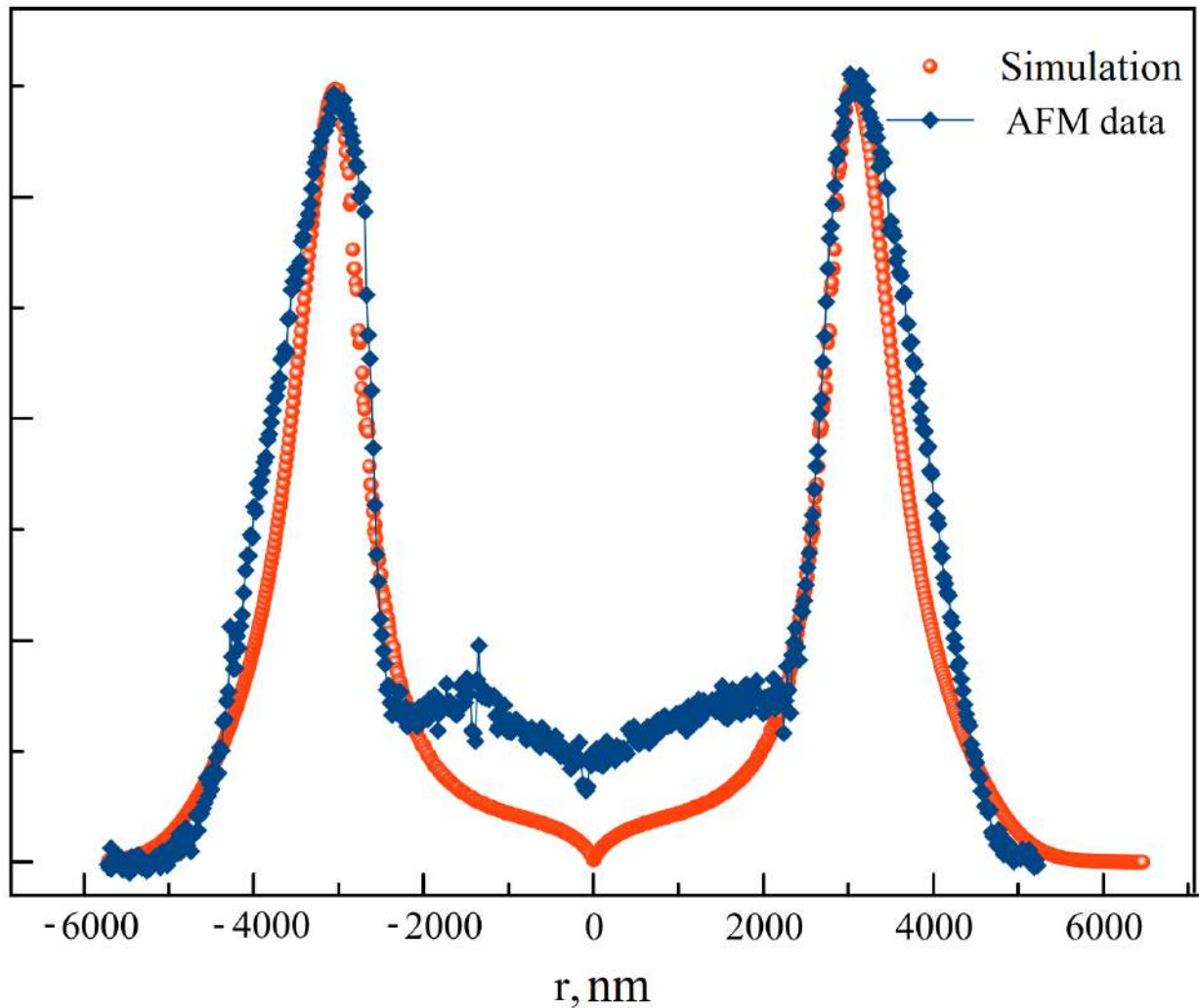


Fig. 4.16 — Deposit shape curve on the silicon surface during deposition by an electron beam with an energy of 20 keV and a current of 385 pA

between the described model of electron beam-induced hydrocarbon deposition, taking into account surface diffusion.

Analysis of the composition of the atmosphere of residual gases to determine the hydrocarbons involved in the formation of microrings

The problem of identifying the molecules that lead to the appearance of a carbon layer on the surface of samples arose more than half a century ago with the advent of the first electron microscopes and is still relevant. Interest in this problem was initially associated with the problem of a gradual deterioration in image resolution during long-term observation of the same surface area. The assumption about the organic nature of the

deposit appearing on the surface arose quite a long time ago [109; 110]. Its amorphous structure and predominantly carbon chemical composition were also indicated. As a result of further study, a mechanism was proposed for the formation of an amorphous carbon deposit by dissociation of hydrocarbon molecules with their subsequent polymerization on the irradiated surface [16].

Analysis of the composition of residual gases in the sample chamber of the electron microscope used in this work by means of secondary ion spectrometry confirms the presence of hydrocarbons in it. The mass spectrum of the atmosphere of residual gases,

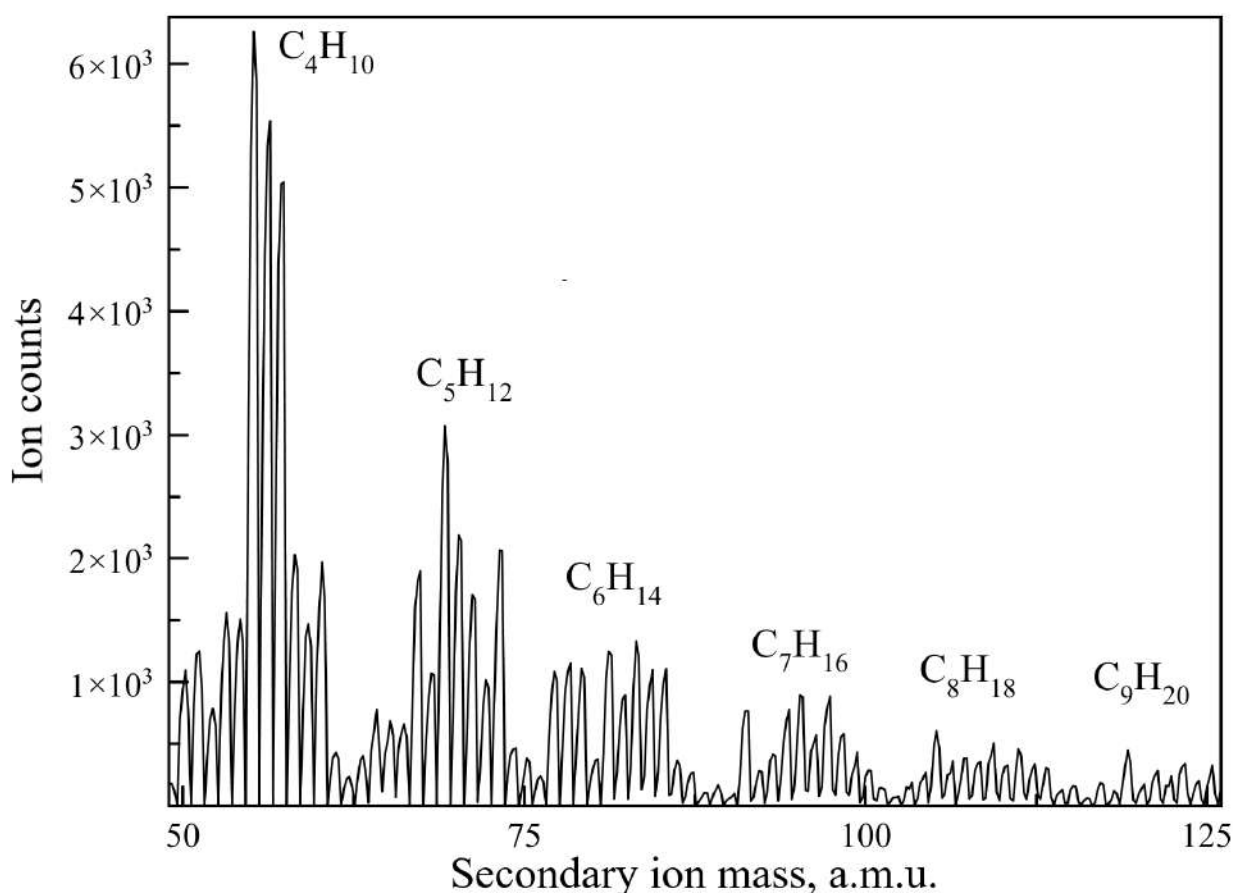


Fig. 4.17 — Mass spectrum of residual gases in the SEM sample chamber, which demonstrates the presence of hydrocarbons in the composition of the atmosphere

presented in Fig. 4.17 was obtained using a *Hiden Analytical HAL 7 RC* quadrupole mass spectrometer for an accumulation time of 200ms with a step of 0.2amu. The spectrum has a sawtooth shape, implying the presence of n -alkanes with molecular weights M separated by 14 atomic mass units. The height of the peak decreases with an increase in the number N of carbon atoms in the chain for $N \leq 10$, and then reaches saturation. Similar behavior was observed by [100] for the presence of hydrocarbons in a slightly contaminated UHV chamber.

Molecules arrive at a speed of J_{gas} (molecules/cm²s) and return back to vacuum after the average time τ_{diff} in a physically adsorbed state or dissociate and stick to the surface during the time τ_{dis} .

The saturation concentration n_{∞} from the equation (4.4) can be calculated from the equilibrium condition on a non-irradiated surface when there is no dissociation and, therefore, diffusion of molecules. In this case, setting $s = 1$ and discarding the corresponding terms in the equation (4.4), we get

$$n_{\infty} = J_{\text{gas}} \left(\frac{J_{\text{gas}}}{n_0} + \frac{1}{\tau_{\text{diff}}} \right)^{-1}. \quad (4.8)$$

From the Arrhenius equation:

$$D = D_0 \exp(-E_{\text{diff}}/RT), \tau_{\text{diff}} = \tau_0 \exp(E_{\text{des}}/RT), \quad (4.9)$$

where E_{diff} and E_{des} are the activation energies of diffusion and desorption, respectively, R is the universal gas constant, and T is the temperature. Both E_{diff} and E_{des} increase as N increases. Their ratio $\beta = E_{\text{diff}}/E_{\text{des}}$, according to the results of [111], is approximately 0.3 for n -alkanes on $Ru(001)$. The [111] authors also show that the value of the coefficient D_0 is practically independent of N . By introducing the notation $D = b\tau_{\text{diff}}^{-\beta}$ and $b = D_0\tau_0^{-\beta} \approx \text{const}$, we can write the product Dn_{∞} as a function of τ_{diff} :

$$Dn_{\infty} \equiv F(\tau_{\text{diff}}) = \frac{b\tau_{\text{diff}}^{-\beta} J_{\text{gas}}}{J_{\text{gas}}/n_0 + \tau_{\text{diff}}^{-1}} \quad (4.10)$$

The function $F(\tau_{\text{diff}})$ (4.10) has a maximum value at

$$\tau_{\text{diff}} = \frac{n_0}{J_{\text{gas}}} \frac{1 - \beta}{\beta}. \quad (4.11)$$

The maximum $F(\tau_{\text{diff}})$ corresponds to the molecules that play the main role in the induced deposition processes observed in the experiment.

Comparing the total current of secondary ions corresponding to each of the n -alkanes with the currents obtained for ionized water and nitrogen molecules, we estimated the partial pressure for molecules with a mass $M \approx 130$ a.m.u. approximately as $3 * 10^{-9}$ Torr. According to the classical kinetic theory of gases, this value corresponds to the flow $J_{\text{gas}} \approx 5 * 10^{11}$ molecules/cm²s at room temperature. Setting

$n_0 = 2 * 10^{14} \text{cm}^{-2}$ and $\beta = 0.3$ in the equation (4.11), we get the following estimate for the residence time of the molecule in the adsorbed state, which plays a key role in the process of induced deposition:

$$\tau_{\text{diff}} = \frac{0.43n_0}{J_{\text{gas}}} \approx 9 * 10^2 \text{s}. \quad (4.12)$$

According to [112] studies, the value of τ_0 for large molecules can be significantly less than the typical value of 10^{-13}s and, presumably, is in the range of 10^{-15} to 10^{-16}s . Fig. 4.18 shows the dependence of τ_{diff} on the carbon chain length N . When

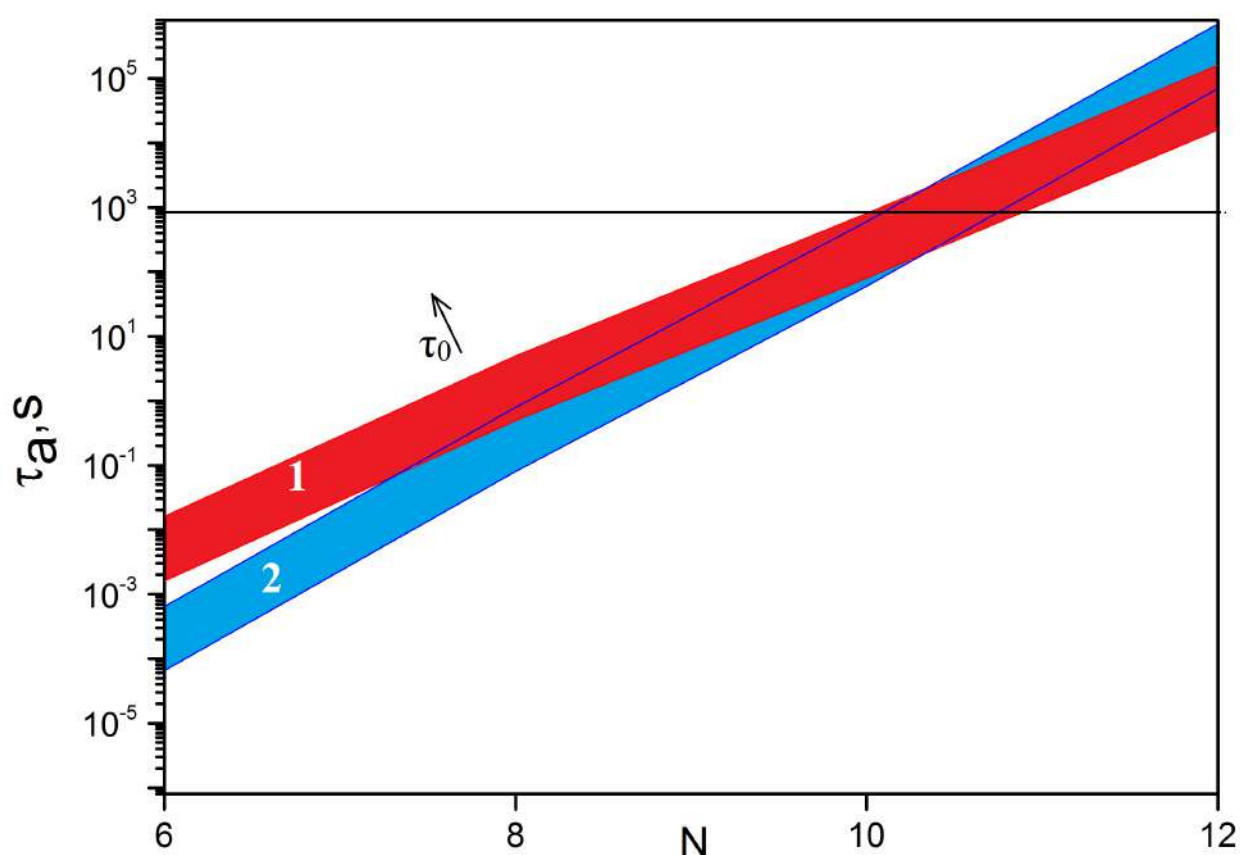


Fig. 4.18 — Plot of time spent in adsorbed state versus carbon chain length for pyrographite(1) and gold(2) substrates

constructing the graph, the desorption activation energies for graphite [100] and gold [112] with τ_0 ranging from 10^{-14} to 10^{-15}s . The intersection of the curves for graphite and gold with the horizontal line $\tau_{\text{diff}} = 9 * 10^2 \text{s}$ occurs at $N \approx 10$, which indicates the dominant role of n -decane in the formation of the deposited carbon layer.

The result of our estimate agrees with the conclusions of [100] authors about the key role of n -nonane ($N = 9$) in ultraviolet-induced deposition of hydrocarbons on

lens surfaces under ultrahigh vacuum conditions. A slight difference from our estimate may be due to the fact that the authors used the value $\tau_0 = 10^{-13}$ s in their calculations. Reducing τ_0 makes long molecules a more likely candidate, as happened in our case.

Thus, it can be argued that the main contribution to the formation of a carbon deposit on a surface irradiated by an accelerated electron beam is made by hydrocarbon compounds with a carbon chain length of $N = 9 - 10$.

Dependence of the shape of the carbon deposit on the properties of the sample

As noted above, deposition in a mode limited by mass transfer is characterized by a certain radius r_k of a circle that cuts off the outer part of the BSE current density j_{rk} , which is sufficient for the dissociation of all molecules of the diffusion flux directed to the irradiation region.

Fig. 4.19 a shows the result of modeling the scattering of an electron beam with an energy of 20keV in a massive sample of platinum Pt , and Fig. 4.19 b - one of the carbon microrings obtained on the surface of a platinum diaphragm under the action of electron beam irradiation at an accelerating voltage of 20kV for 7 minutes. The average ring diameter in this experiment was (718 ± 14) nm, and the corresponding radius was $r_k(Pt) \approx 369$ nm.

Summing up the electron density in the outer region cut off by the ring of radius $r_k(Pt)$ (the area shaded in Fig. 4.19 a), we obtain some value of the current density $j_{rk}(Pt)$. The value of j_{rk} is directly related to the value of the diffusion flux, so it will vary depending on the diffusion conditions, for example, the state of the surface or the partial pressure of the precursor in the sample chamber.

Let us dwell in more detail on the influence of the sample material on the diffusion coefficient. After the start of exposure to electrons, the process of induced deposition begins on the surface and a carbon film appears. Film formation on the surface occurs regardless of the sample material. In the case of a long exposure (tens of minutes) during deposition in a mass transfer-limited mode, it can be assumed that surface diffusion occurs along the deposited film. From this point of view, the diffusion coefficient does not depend on the sample material.

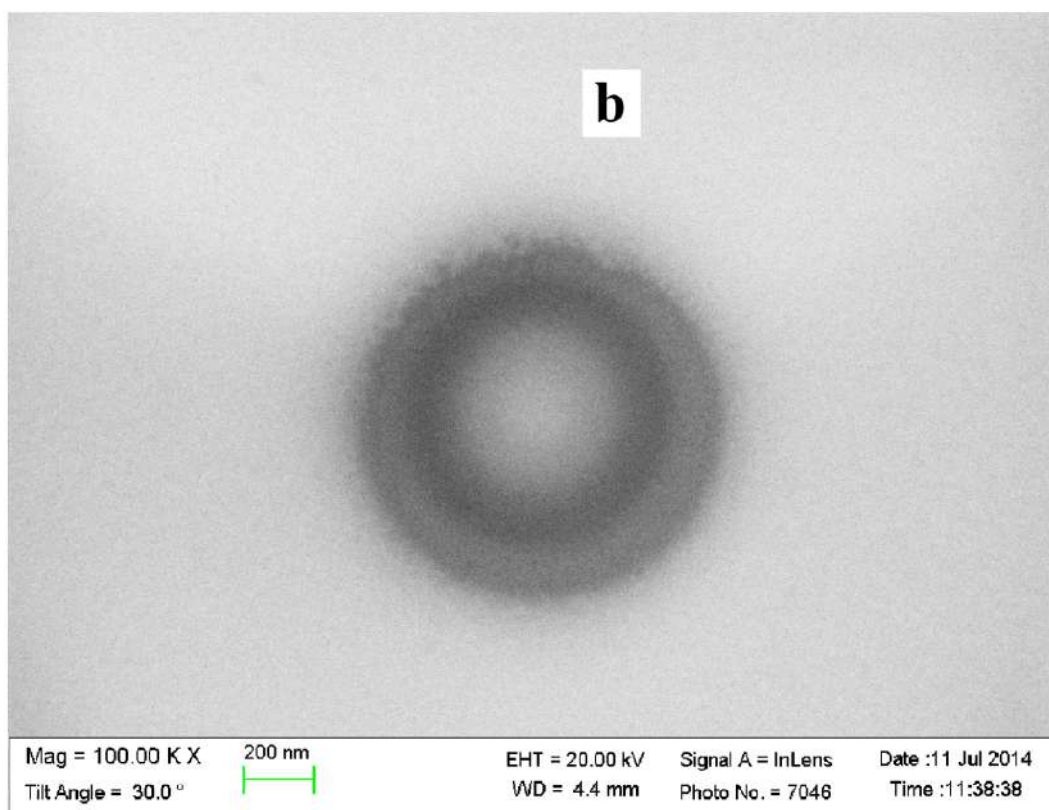
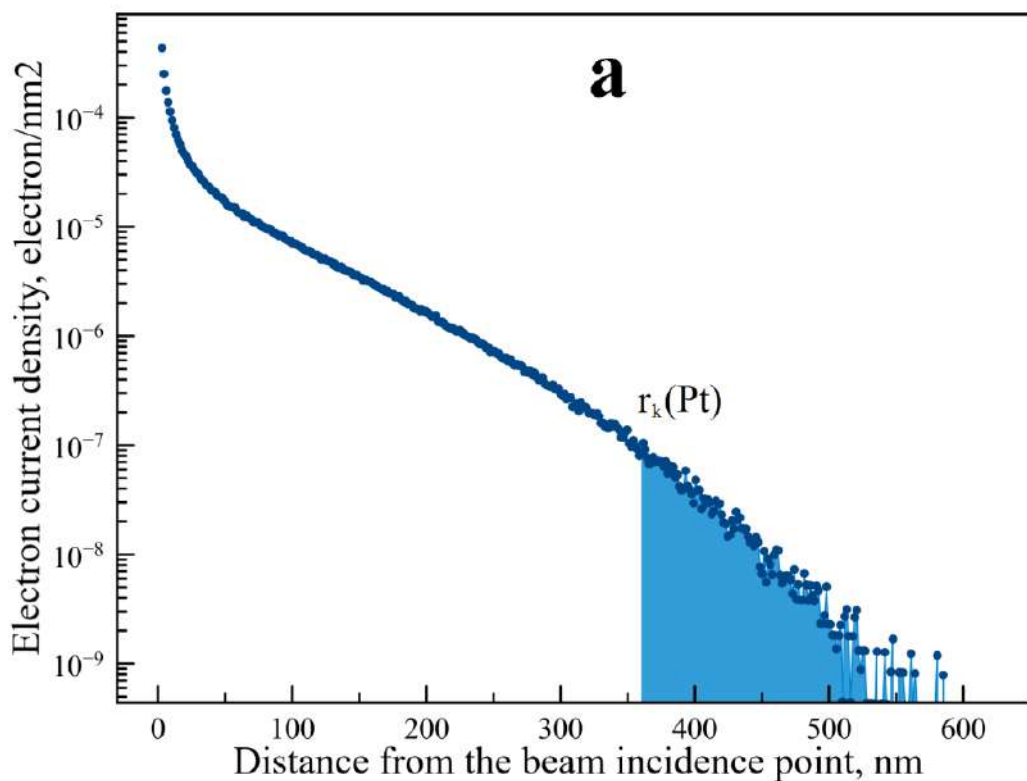


Fig. 4.19 — Formation of a carbon microring on the surface of platinum under irradiation with an electron beam with an energy of 20 keV and a current of 350 pA: a) the dependence of the BSE current density on the distance to the point of incidence of the primary beam; b) experimentally obtained microring

The statement that j_{rk} does not depend on the properties of the sample and is determined by the ratio of the molecular flux and the flux of primary, secondary, and scattered electrons is a key assumption for the possibility of practical use of microrings when comparing samples of different chemical composition.

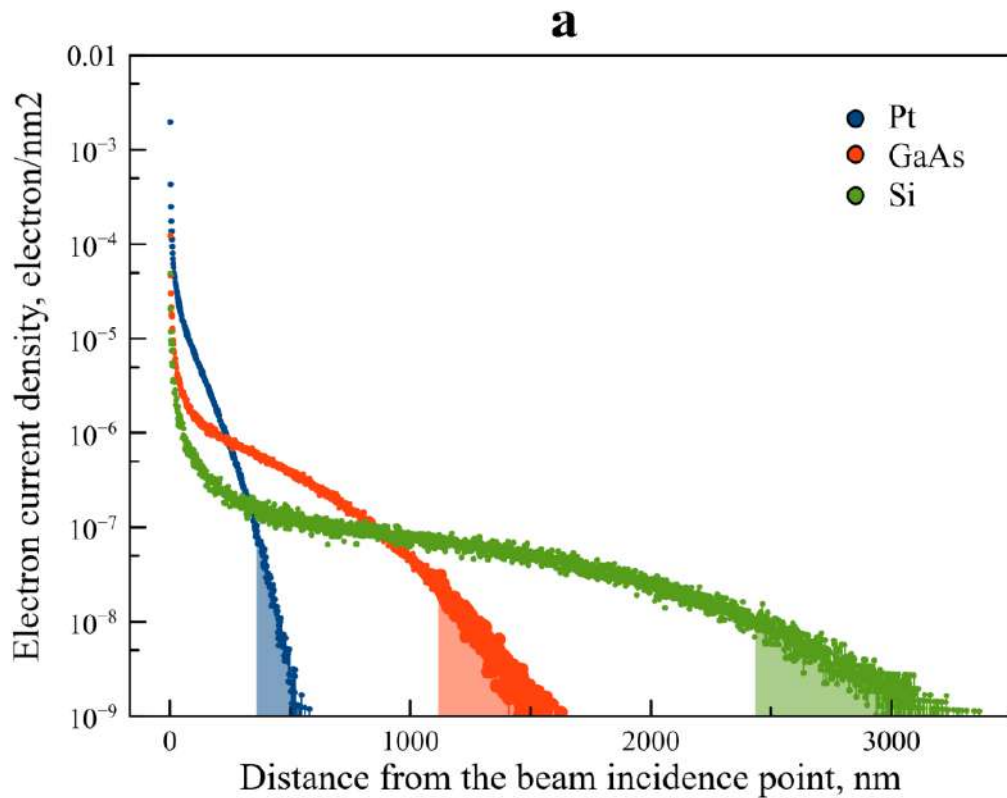
Fig. 4.20 a shows the distribution curves of the spatial current density of the BSE for *Pt*, *GaAs* and *Si*, obtained by modeling the scattering of 10^6 electrons with an initial energy of 20keV in the corresponding substrates. Carbon microrings shown in Fig. 4.20 b were obtained by irradiating substrates with an electron beam with a current of 385pA at an accelerating voltage of 20kV for 10 minutes. All three substrates were in the sample chamber of the electron microscope simultaneously, which provides the same conditions for the formation of a primary coating of their surface with hydrocarbon molecules.

The shaded areas in Fig. 4.20 a denote the electron density fraction $j_{rk}(Pt) = j_{rk}(GaAs) = j_{rk}(Si) = j_{rk}$ for each of the samples. To determine the value of j_{rk} , the outer part of the BSE current density, cut off by the radius $r_k(Pt) \approx 369\text{nm}$, was summed. As can be seen from Fig. 4.20 a, the inner edge of the shaded area for *GaAs* and *Si* is farther from the point of incidence of the primary electron beam. This means that the $r_k(GaAs)$ and $r_k(Si)$ deposition boundaries are also more distant from the distribution center, i.e., the sizes of the corresponding carbon rings will be larger than those deposited on the *Pt* surface. The obtained values $r_k(GaAs) = 1332\text{nm}$ and $r_k(Si) = 2429\text{nm}$ are close to the experimentally measured ones (1420nm and 2750nm respectively), which can be considered an indirect confirmation of our assumption that j_{rk} is independent of the substrate material.

The shift of the deposition boundary r_k noted above for different materials under constant conditions of surface diffusion leads to the need to study in more detail the relationship with the scattering properties of a substance. Table 3 presents the parameters that determine the intensity of electron scattering in a solid (according to the models considered in the previous section of this paper) for some materials: atomic number Z , atomic weight A and density ρ .

It can be seen from the figure that the shape of the BSE surface current density distribution curve is retained for both materials. However, the lengths of the BSE outlet regions for carbon and platinum differ significantly.

Fig. 4.21 shows the dependence of the radius of a carbon microring on the density of the substrate material for various chemical elements. Values for r_k (pre-



Pt

GaAs

Si

Fig. 4.20 — The results of the study of bulk samples of Pt, GaAs and Si: a) curves of the dependence of the current density of the BSE on the distance to the point of incidence of the primary beam, obtained by modeling the scattering of 1 mln. electrons with an initial energy of 20 keV in ; b) Carbon microrings obtained by irradiation with an electron beam with an initial energy of 20 keV and a current of 385 pA for 10 minutes

Table 3 — Table of dependence of carbon ring radius on atomic number and density of substrate material

Material	Z	A , a.m.u.	ρ , g/cm ³	r_k , nm
Al	13	27	2.70	1238
Si	14	28	2.33	1356
Ti	22	48	4.54	1004
Fe	26	56	7.86	644
Cu	29	64	8.96	591
GaAs	32	72	5.81	857
Pd	46	106	12.02	479
Ag	47	108	10.50	534
Ta	73	181	16.65	390
W	74	184	19.30	341
Pt	78	195	21,40	313
Au	79	197	19.30	348

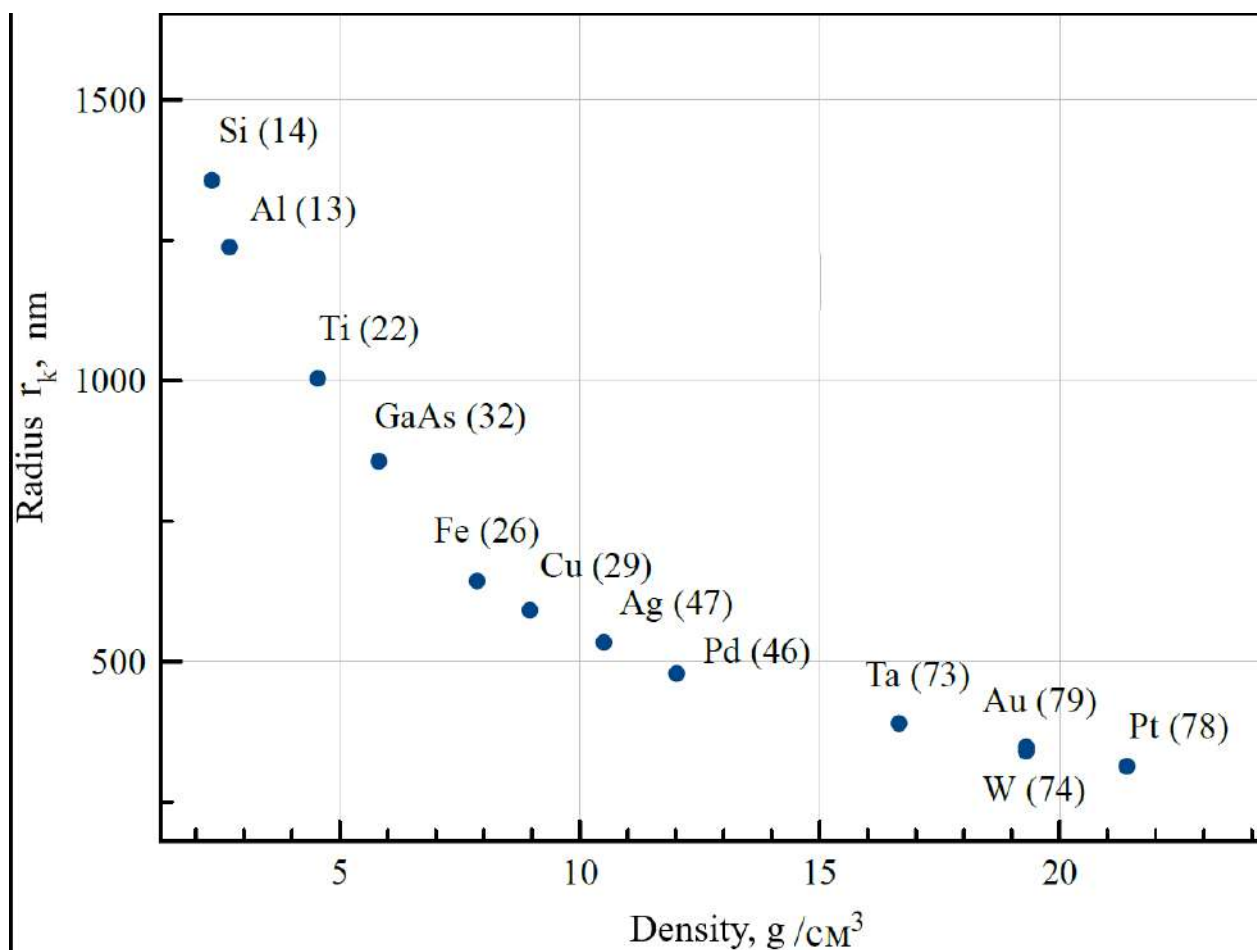


Fig. 4.21 — Dependence of the radius of a carbon microring on the density of the substrate material; the atomic number of the chemical element is given in parentheses

sented in the right column of Table 3) are obtained by modeling the scattering of 10^6 electrons with an initial energy of 20keV in the respective substrates. The value of $j_{rk}(Si)$ was used as a starting point calculated for a microring with $r_k(Si) = 1356\text{nm}$ grown by an electron beam with a current of 240pA at an accelerating voltage of 20kV for 10 minutes. It is easy to see that the dependences $r_k(Z)$ and $r_k(A)$ are nonmonotonic. At the same time, it is known that the A/Z ratio weakly depends on the position of the element in the periodic system, so the main characteristic of the material that affects the length of the BSE output region is the density[113]. The monotonic change of r_k from ρ confirms this assertion.

We can completely exclude the effect of changes in atomic number and atomic weight if we consider the scattering of electrons in substrates of the same material, but with different densities. On Fig. 4.22 shows the distribution curves of the spatial density of the BSE current obtained by modeling electron scattering in three bulk carbon samples. The only difference between the samples is the density, which ranged from 1.5 to 3.5g/cm^3 , which can be seen as carbon in different allotropic states. It is easy to see that the size of the BSE exit region decreases almost monotonically with increasing material density: it is about 5000nm for amorphous carbon (density $1.5\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$), 3700nm for graphite ($2.25\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) and 2500nm for diamond ($3.5\frac{\text{mbox{oxr}}}{\text{cm}^3}$). At the same time, the CORE for all three substrates is the same.

Thus, two main features of induced deposition on substrates made of different materials can be distinguished: first, under constant conditions for the formation of a primary hydrocarbon coating on the sample surface, the deposition process is determined mainly by the spatial distribution of the BSE current density; secondly, the length of the BSE exit region and the shape of the corresponding electron density distribution primarily depend on the density of the material of the irradiated substrate.

Studying the dependence of the carbon deposit shape on irradiation conditions

In addition to the conditions for the formation of the n_∞ primary hydrocarbon coating and surface diffusion on the surface of the irradiated sample, the processes of induced deposition are determined by the conditions of electron irradiation. There are two characteristics of the primary electron beam that we can control during the experi-

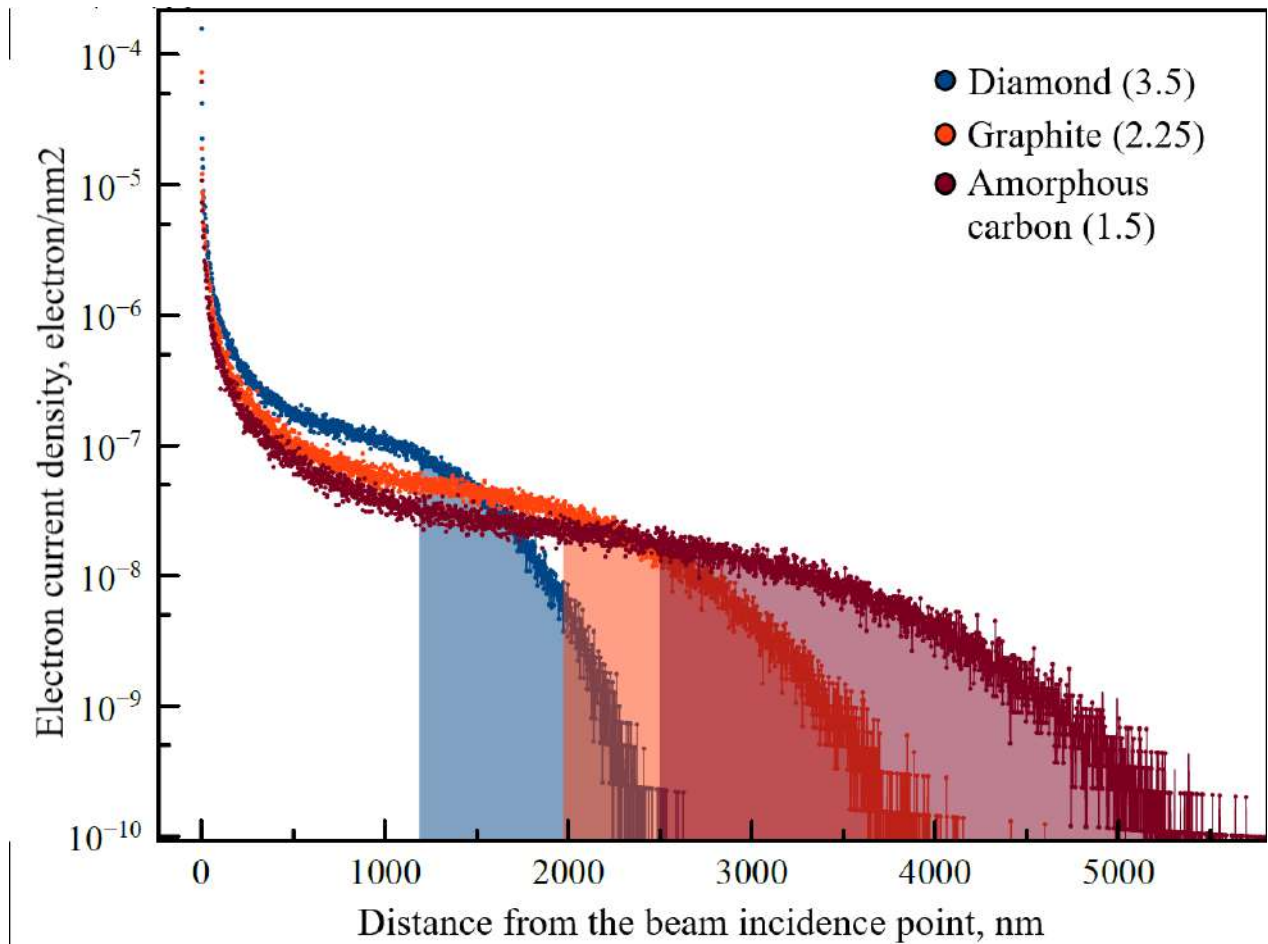


Fig. 4.22 — Curves of the dependence of the current density of the BSE on the distance to the point of incidence of the primary electron beam with an initial energy of 20 keV, obtained by modeling electron scattering in various allotropic modifications of carbon: diamond, graphite and amorphous carbon

ment: the accelerating voltage, which sets the initial electron energy E_0 , and the value of the primary beam current. The angle of incidence of primary electrons also has an effect, but in the framework of this work, we consider only the vertical incidence of the beam on the sample.

Figure 4.23 a shows the curves of the spatial distribution of the BSE current density for several values of the initial energy of the electron beam in the gallium arsenide substrate. The simulation was carried out for 10^6 electrons at normal beam incidence. The shaded areas correspond to the part of the current density, which, when summed, gives the value j_{rk} .

In the medium energy range (5 – 40keV), the BSE coefficient changes slightly, so the total BSE current remains the same. At the same time, the change in the shape of the curve with an increase in the accelerating voltage is similar to the case of an increase

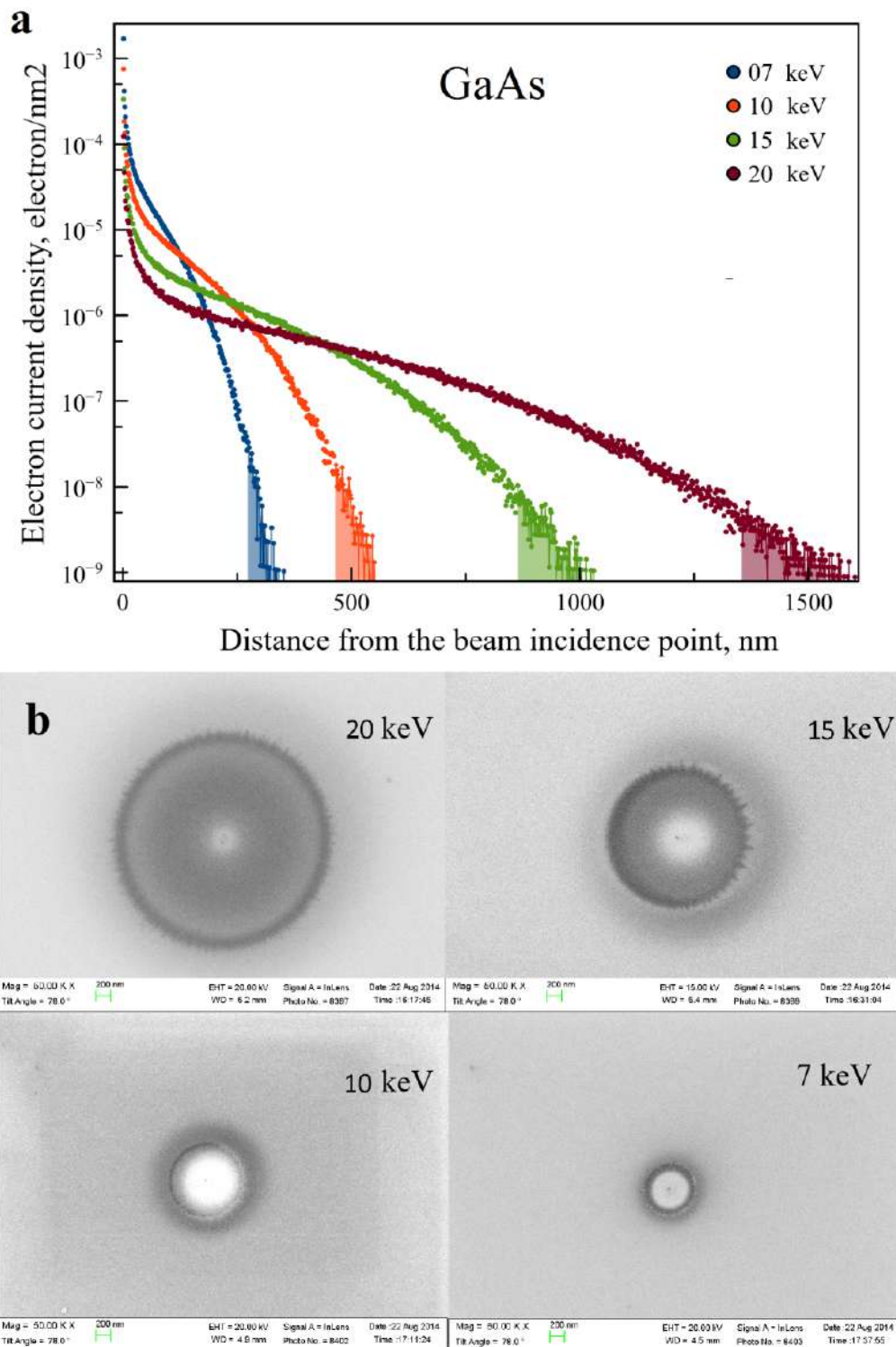


Fig. 4.23 — Dependence of the current density distribution on the distance to the point of incidence of the primary beam at various values of the accelerating voltage for GaAs: a) simulation results for 1 million electrons; b) carbon microrings experimentally obtained under appropriate conditions

in the density of the material. The boundaries of the shaded regions corresponding to different values of the initial electron energy move away from the point of beam incidence as the energy increases. As j_{rk} , we took the value of the current density

corresponding to the deposition of a carbon ring with radius $r_k(20) = 1353\text{nm}$ on the surface of gallium arsenide under electron beam irradiation at an accelerating voltage of 20kV (Fig 4.23 b). Measurement of the r_k radius for other electron energies gives the following: $r_k(7) \approx 288\text{nm}$, $r_k(10) \approx 485\text{nm}$ and $r_k(15) \approx 882\text{nm}$. Measurements of the carbon microrings shown in Fig 4.23 b show a similar trend. Such a "spreading" of the BSE current density distribution relative to the beam incidence point with increasing energy is a quite expected result from the point of view of an increase in the total electron path length.

When the beam current changes, the opposite situation arises: the shape of the distribution of the spatial current density of the BSE remains unchanged, the value of the current density at each point increases. The value of j_{rk} obviously does not change, so a shift of the sedimentation boundary occurs. Figure 4.24 b shows images of carbon microrings obtained for different values of the current of the primary electron beam on the surface of a silicon single crystal. The results of the corresponding simulation are shown in Fig. 4.24 a. It can be seen from the figure that the distribution curves of the spatial current density differ in amplitude. The shaded areas correspond to the part of the current that forms j_{rk} . As j_{rk} , we took the value of the current density corresponding to the deposition of a carbon ring with a radius of $r_k(240) = 1356\text{nm}$ on the silicon surface under irradiation with an electron beam with a current of 240nA at an accelerating voltage 20kV. Measurement of r_k radius for microrings corresponding to other primary beam currents: $r_k(15) \approx 257\text{nm}$, $r_k(70) \approx 912\text{nm}$ and $r_k(640) \approx 1641\text{nm}$, reflect the tendency for the deposition boundary to shift along with the current value. It can be seen that the change in the size of the microring depending on the magnitude of the current is monotonic. Knowing the value of the limiting current density for any value of the PE beam current, it is easy to predict the value of the limiting current density for any other value of the current. At the same time, the invariance of the shape of the distribution of the spatial current density of the BSE allows solving the inverse problem of determining the magnitude of the current from the dimensions of the carbon microring formed on the surface upon irradiation with a corresponding beam. Thus, the method of electron nanotomography can be successfully used to control the beam current.

One of the common methods for determining the current density is the use of a surface layer of a polymer resist that is sensitive to electrons. The measurement process in this case is multi-stage, including chemical exposure, drying and subsequent observation of the developed structure. The use of the dependence of the diameter of the

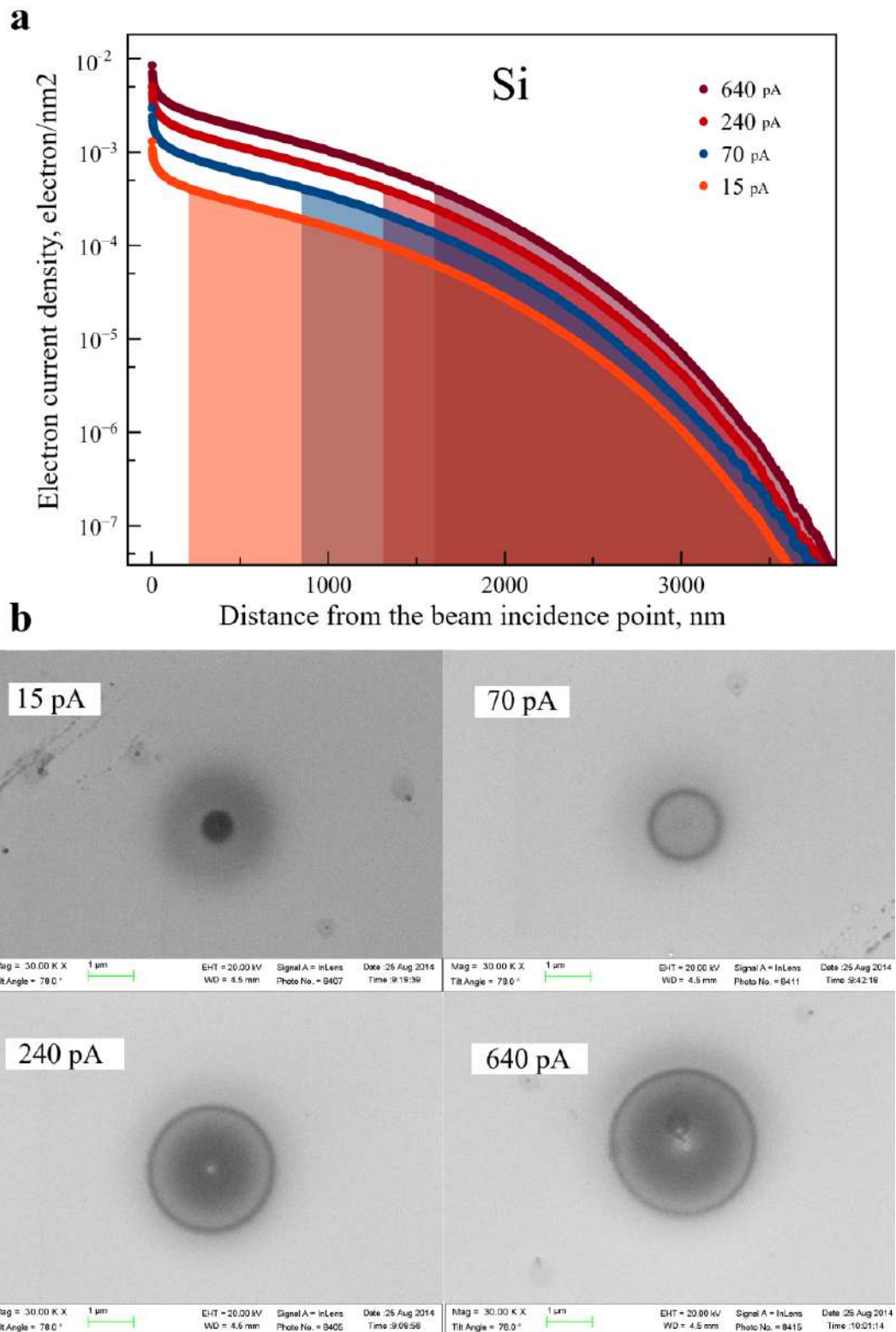


Fig. 4.24 — dependence of the current density distribution on the distance to the point of incidence of the primary beam at different current values for Si: a) simulation results for 1 million electrons; b) carbon microrings experimentally obtained under appropriate conditions

carbon ring on the current density noted above makes it possible to avoid the need for additional processing of the sample and breaking the vacuum for developing and dry-

Table 4 — Comparison table for carbon ring radii and r

Electron energy, keV	7	10	15	20
$r_k(GaAs)$, nm	288	485	882	1353
Microring radius (GaAs), nm	305	621	861	1353
Primary beam current, pA	15	70	240	640
$r_k(Si)$, nm	257	912	1356	1641
Microring radius (Si), nm	388	733	1356	1549

ing the resist. Measurements of the obtained carbon footprint can be made immediately after the end of irradiation. In addition, scattering in the polymer resist layer inevitably distorts the current density measurement result. The induced deposition, in turn, has practically no effect on the motion of the primary electron beam.

The study of the features of the induced deposition of hydrocarbons makes it possible to obtain important information about the features of electron scattering, as well as the surface diffusion of adsorbed molecules. Observation of deposition in the regime limited by the reaction rate gives grounds to assert that the main source of the precursor for deposition is surface diffusion. In addition, backscattered electrons and the SE_2 secondary electron flux generated by them significantly change the deposition dynamics, since they weaken the diffusion flux directed to the center of the nanocolumn and change the diffusion conditions at a distance from the point of incidence of the primary electron beam. Within the framework of this study, it is even more important to study the induced precipitation of hydrocarbons (presumably n -alkanes with a chain length of $N \approx 9 - 10$) in a mode limited by mass transfer. We believe that the shape and size of carbon microrings that appear on the surface during long-term deposition in this mode are closely related to the spatial distribution of the BSE in the irradiated samples. In practice, the relationship between the BSE flux and the carbon structure, which is formed under the action of irradiation, is expressed by the external part of the current density j_{rk} , cut off by a ring of radius r_k and sufficient for the dissociation of molecules of the diffusion flux directed to the center of irradiation. The position of j_{rk} relative to the point of incidence of the primary beam under constant conditions of surface diffusion of hydrocarbons is determined primarily by the density of the sample material, as well as the initial energy and current of the primary electron beam. Based on this, the study of changes in the shape of carbon microrings opens up possibilities for controlling the parameters of an electron beam and even for characterizing the composition of

a sample, in particular, inhomogeneous structures, which will be discussed in the next section.

4.2 Investigation of the dependence of the size of the BSE emission region on the thickness and composition of layers in multilayer structures

The relationship between the spatial distribution of the current density of the BSE and the scattering properties of the sample material underlies the technique for analyzing multilayer planar structures proposed in [8]. In a sample consisting of two materials, the radius r_k can take intermediate values between r_{k1} and r_{k2} of the corresponding materials. If a layer of lighter material x thick is applied to the substrate, r_k grows with x . Knowing the $r_k(x)$ dependence, we can predict the elemental composition and layer thickness in a multilayer sample.

The practical use of the analysis of the spatial current density of the BSE for predicting the internal structure of a multilayer sample is called the electron nanotomography method. This method involves the joint use of computer simulation of electron beam scattering in layered systems and experimental study of the products of induced hydrocarbon deposition on the surface of samples of the appropriate composition.

In the previous section, we listed three main factors that determine the size of carbon rings resulting from the induced deposition of hydrocarbon molecules on massive substrates: the current and energy of the primary electron beam, and the sample material. In the experimental conditions, we are dealing with their totality. It is often difficult to separate the effect of each factor on the resulting scattering pattern and the corresponding deposition result. In this regard, to study changes in the distribution of the spatial current density of the BSE, the simulation of the interaction of the incident beam with samples of various structures by the Monte Carlo method is used.

Figure 4.25 shows electron trajectories obtained by modeling scattering in a layer-substrate structure using an aluminum-copper pair as an example. The thickness of the aluminum layer on the copper substrate is 350nm. The trajectories marked in red correspond to the BSE that emerged through the surface.

The influence of the surface layer on the electron scattering process leads to a change in the spatial distribution of the BSE current density compared to the corre-

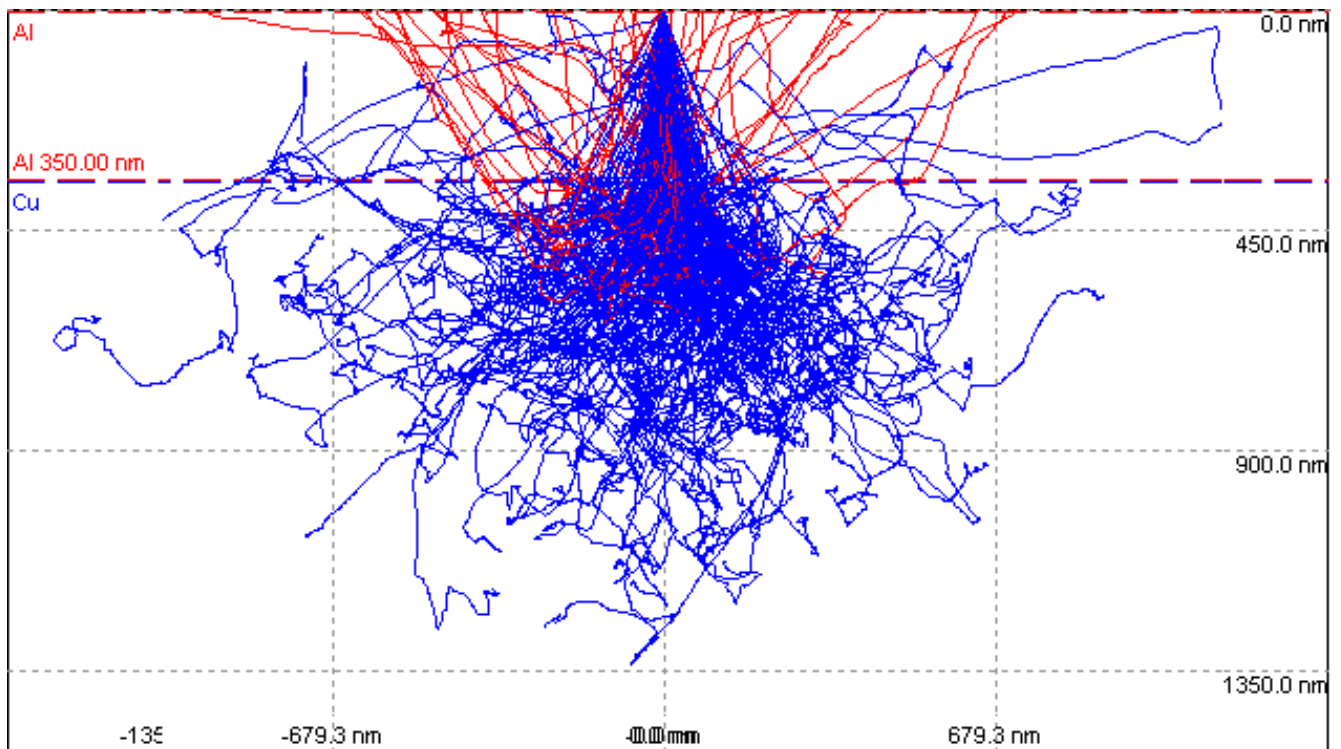


Fig. 4.25 — Distribution of electron trajectories during Monte Carlo simulation for a 350nm aluminum(Al) multilayer structure on a copper(Cu) substrate, obtained by simulating the scattering of electrons with an energy of 20 keV at normal fall

sponding distributions in bulk samples. With an increase in the layer thickness, the contribution of the corresponding material and the degree of changes introduced into the electron scattering pattern increase, up to the moment when the distribution of the spatial current density of the BSE does not begin to correspond to a massive sample from the layer material. [31; 114] estimates show that the maximum depth of BSE Z_b exit is about $0.25 - 0.30 R_{KO}$, where R_{KO} is calculated for the layer material by the formula (1.4).

Consider a pair of aluminum-copper materials. According to (1.4), the exit depth is $Z_b(Al) \approx 1050\text{nm}$, and $Z_b(Cu) \approx 440\text{nm}$. Fig. 4.26 shows two series of curves of the dependence of the distribution of the spatial density of the BSE current on the thickness of the aluminum surface layer on the copper substrate (Fig. 4.26 a) and the thickness of the copper layer on the aluminum substrate (Fig. 4.26 b). As noted earlier, there is a certain critical layer thickness at which backscattering occurs exclusively in the layer material, $Z_b \approx 0.25 - 0.3R_{KO}$. R_{KO} is determined by the characteristics of matter and energy, so the critical depth Z_b for primary beams of different energies will be different. In connection with this, the energy of the primary beam, when constructing each of the curves, was chosen to be the same equal to 20keV. Fig. 4.26 illustrates the

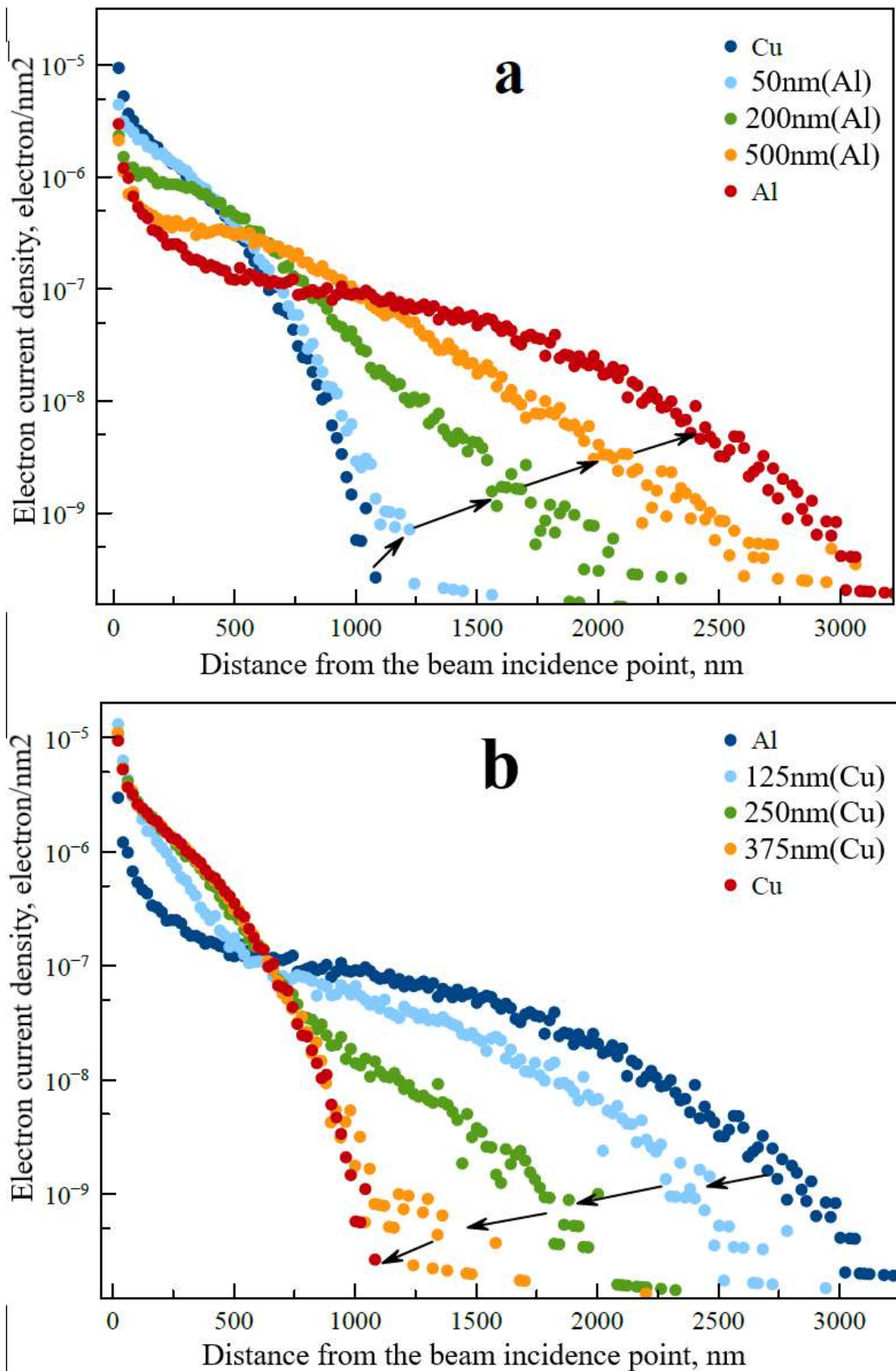


Fig. 4.26 — Curves of the dependence of the current density of the BSE on the distance to the point of incidence of the primary beam for a two-layer structure with different layer thickness, obtained by modeling the scattering of 1 mln. electrons with an energy of 20 keV: a) a layer of aluminum (Al) on copper (Cu); b) Cu layer on Al

transition from the distribution of the spatial current density of the BSE for the substrate material to the distribution for the layer material. Comparing the intermediate curves (50 – 200 – 500nm(*Al*) on *Cu* and 125 – 250 – 375nm(*Cu*) on *Al*) it is easy to see that the change in the exit region size R occurs monotonically with the layer thickness. It is reasonable to assume that the size and shape of the volume of interaction (at least its part corresponding to the depth of the BSE exit Z_b) also changes monotonically with thickness. A similar behavior should be demonstrated by the deposition boundary r_k associated with R , that is, the radius of the carbon microring on the surface. In this case, we can assign to each layer thickness x the value $r_k(x)$, which is an experimentally measured value. From a practical point of view, it seems reasonable to assume that a change in the layer thickness makes it possible, to some extent, to control the shape of the spatial distribution of the PPT of the BSE.

Based on the foregoing, it can be assumed that there is a one-to-one correspondence between the thickness of the surface layer of a complex sample and the radius of the carbon microring formed during its irradiation with electrons. Further discussion will be directed to verifying the validity of this assumption.

4.2.1 Two-layer structures

Two-layer structures such as a thin layer on a massive substrate are the simplest object for studying the subsurface properties of samples that are inhomogeneous in depth and composition. Structures of this type fall into two categories with respect to the ratio of the scattering properties of the layer and substrate materials: a lighter layer on a heavy substrate and a heavier layer on a light substrate. Let us consider the effect of changing the thickness of the surface layer on the spatial distribution of the spatial density of the BSE current of interest to us for both systems.

A film of light material on a heavy substrate: C on Pt

As an example of a structure consisting of a light layer on a heavy material substrate, let's take a carbon film ($Z = 6, \rho = 1.5\text{g/cm}^3$) on massive platinum ($Z = 78, \rho = 21.4\text{g/cm}^3$). Figure 4.27 shows the results of carbon ring formation for a series of samples with a carbon layer of various thicknesses on a platinum substrate. Based on the ratio of the densities of platinum and carbon, it is easy to assume that the size of the backscattered electron exit region R will increase with increasing thickness of the carbon layer. An increase in the thickness of the carbon layer can be considered as a decrease in the average density of the material near the surface. In this case, obviously, the deposition boundary r_k will move away from the distribution center. The dependence of the carbon ring radius on the thickness of the surface layer, which is observed in Fig. 4.27, confirms this assumption, at least qualitatively.

The possibility of quantifying the thickness of the carbon layer on the surface of platinum requires that the same conditions for establishing diffusion, as well as conditions for electron irradiation, be observed for each of the samples. For this purpose, all samples under study, including the pure platinum substrate, were placed into the sample chamber at the same time. To determine j_{r_k} , we used a microring with a radius of $r_k(\text{Pt}) = 359 \pm 7\text{nm}$, obtained by irradiating a platinum diaphragm with an electron beam of 350pA at an accelerating voltage of 20kV for 10 minutes. Similar microring deposition processes were also carried out on all layered samples. The results of measurements of the obtained rings are presented in Table 5.

Solving the inverse problem of determining the film thicknesses from the position of the deposition boundary r_k requires plotting the $r_k(x)$ dependence of the microring radius on the layer thickness. For this purpose, scattering of 10^6 electrons with an initial energy of 20keV in samples with a carbon layer thickness from 25nm to $3\mu\text{m}$ on a massive platinum substrate was simulated. The corresponding curve is shown in Fig. 4.29 a, and the results of comparison of microring sizes and corresponding layer thicknesses are in Table 5.

A two-layer structure with a surface layer of a less dense material makes it possible to observe a change in the nature of electron propagation with increasing layer thickness. On the $r_k(x)$ dependence curve for the carbon-platinum system shown in Fig. 4.29 a, two main segments can be distinguished. The first one corresponds to the

Table 5 — Comparison of modeling data and experimental measurement of layer thicknesses for two-layer systems

Ring radius, nm	Layer thickness (exp.), nm	Layer thickness (model), nm
	C to Pt	
1520 ± 90	370 ± 30	355
1290 ± 70	276 ± 20	276
1060 ± 60	200 ± 20	206
760 ± 40	114 ± 13	115
560 ± 30	61 ± 7	61
	Au to Si	
750 ± 50	159 ± 18	171
970 ± 60	138 ± 15	130
1100 ± 60	111 ± 12	103
1200 ± 70	86 ± 6	84
1280 ± 90	65 ± 6	67
1330 ± 90	60 ± 6	53
1350 ± 90	37 ± 7	50
	Al to Cu	
830 ± 70	471 ± 40	414
980 ± 70	321 ± 30	314
1240 ± 90	219 ± 30	183
1440 ± 90	114 ± 13	120
1600 ± 100	26 ± 6	57

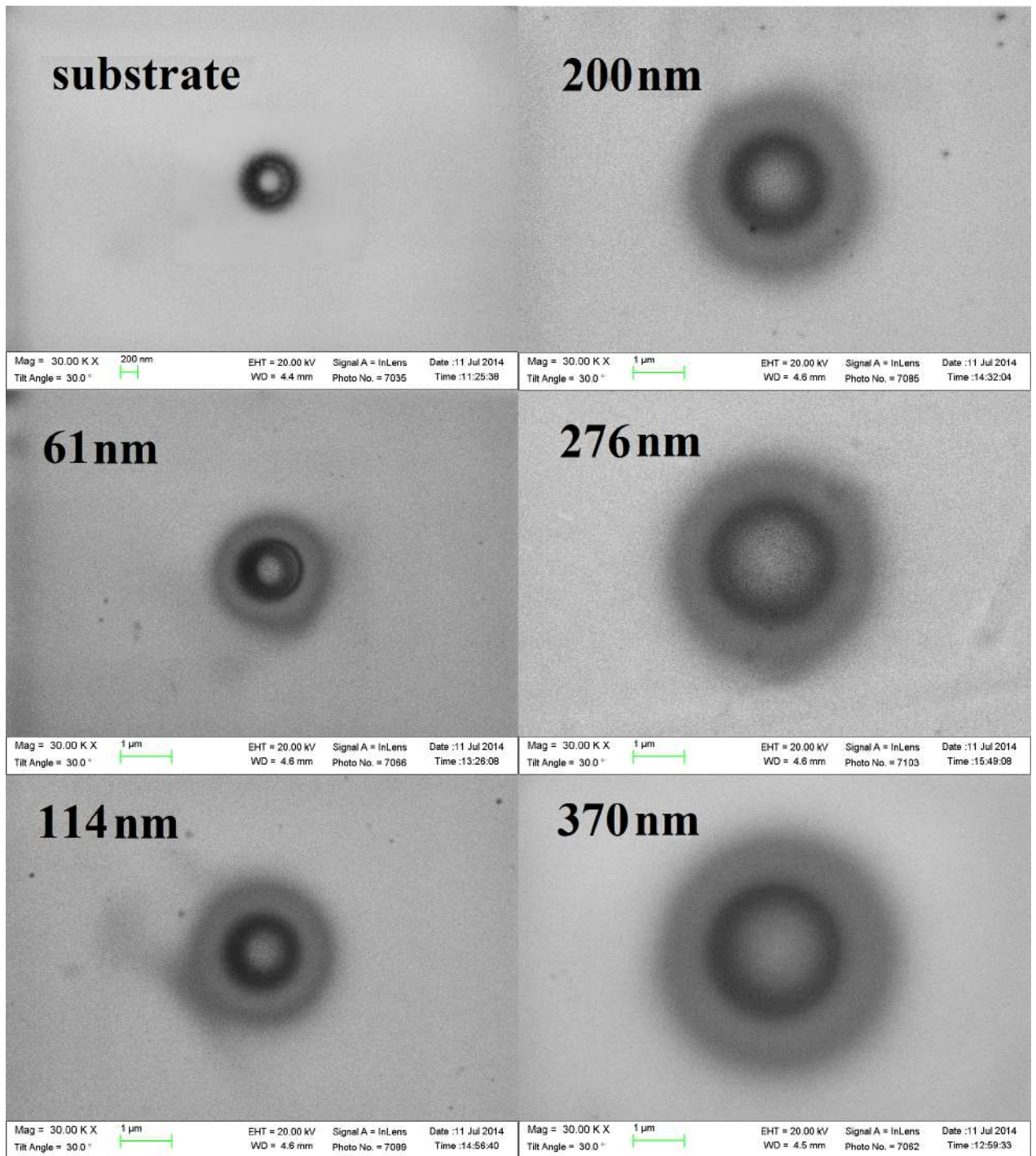


Fig. 4.27 — Dependence of the dimensions of carbon rings on the thickness of the carbon layer on the platinum substrate, obtained by irradiation with an electron beam with an initial energy of 20 keV for 10 minutes

layer thickness from 600 to 1500nm, and the second one - from 1500 to 3500nm. Each of these sections can be approximated by a straight line. It is reasonable to assume that electron scattering occurs in two regimes, the contribution of each of which to the change in the spatial current density of the BSE changes with increasing layer thickness. From the point of view of the terminology of the electron diffusion model, the

first section corresponds to the establishment of the regime of multiple scattering of the electron beam in the layer material, and the second - to the regime of electron diffusion in it. An increase in the average number of collisions during the passage of the layer causes a weakening of the dependence of the radius of the carbon ring on the thickness. This explains the change in the slope of the curve in the region corresponding to electron diffusion.

A film of heavy material on a light substrate: Au on Si

The behavior of the distribution of the electron density of the BSE for a two-layer structure will be significantly different in the case when the ratio of atomic numbers and densities of the substrate and layer are interchanged. As an example of such a system, we took a silicon substrate $Si(Z = 14, \rho = 2.33\text{g/cm}^3)$ with a gold surface layer $Au(Z = 79, \rho = 19.30\text{g/cm}^3)$.

An increase in the film thickness in this case has the opposite effect on the distribution of the spatial density of the BSE current compared to the previously considered aluminum film on a copper substrate: the distribution shrinks towards the point of incidence of the primary beam, and the intensity of the central region increases accordingly. The displacement of the BSE exit boundary, by analogy with the previous case, should occur in the direction of the distribution center, thereby causing a decrease in the size of the formed carbon microrings.

The previously considered dependence of the BSE distribution on the sample material suggests that the deposition of a gold layer with a significantly higher density on the silicon substrate should cause compression of the spatial distribution in the direction of the point of incidence of the primary electron beam. The system of microrings presented in Fig. 4.28, obtained on samples with different thicknesses of the gold layer on a silicon substrate, confirms this assumption.

The procedure for studying the quantitative correspondence between the thicknesses of gold layers along the measured radii of carbon microrings is completely similar to that used for the carbon-platinum system described above. To determine the value of j_{rk} , we used a ring with a radius of $r_k(Si) = 1400 \pm 30\text{nm}$ deposited on the surface of a clean silicon substrate by an electron beam with a current of 300pA at an accelerating

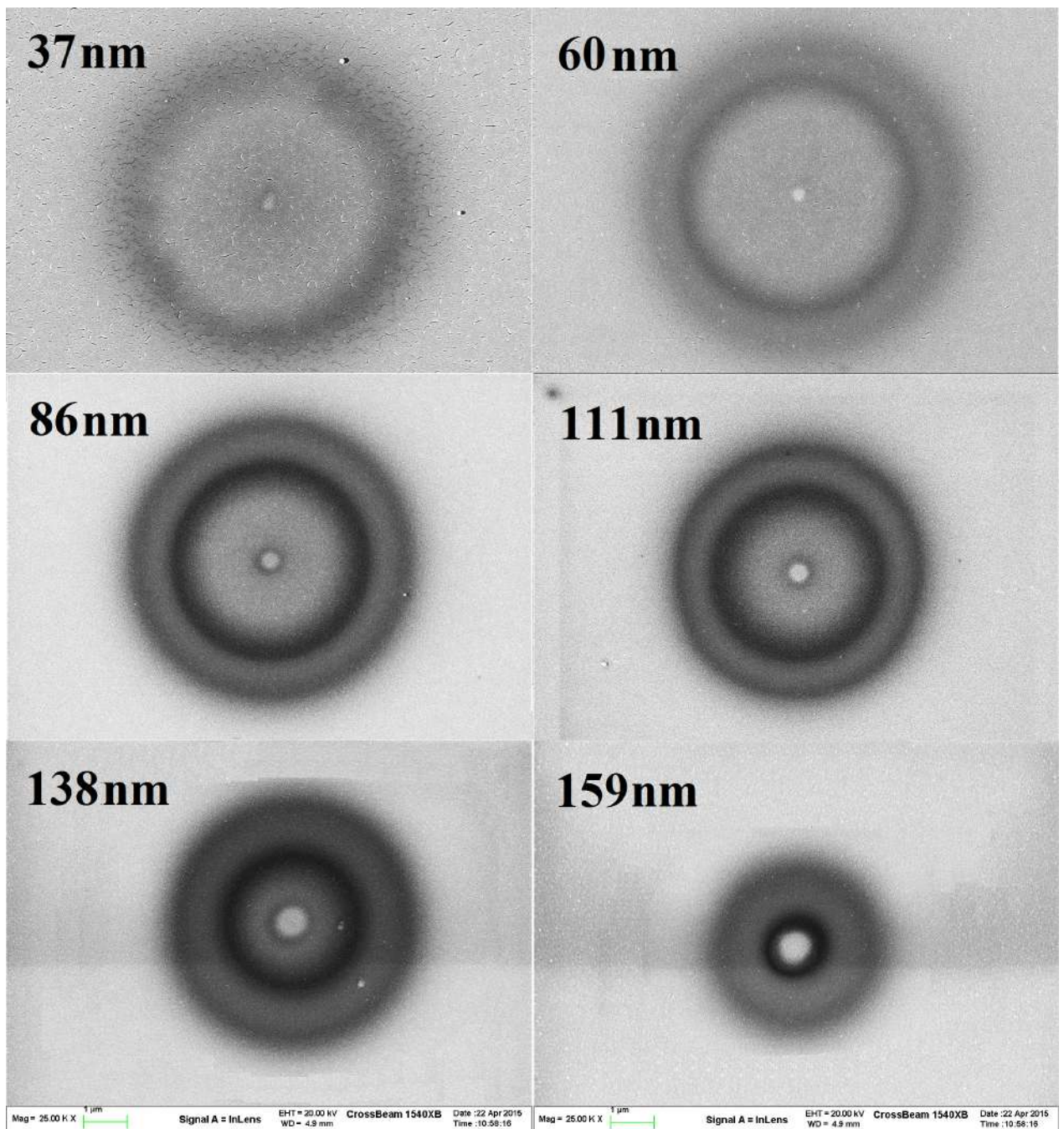


Fig. 4.28 — Dependence of the size of the carbon rings on the thickness of the gold layer on the silicon substrate obtained by irradiation with an electron beam with an initial energy of 20 keV for 15 minutes

voltage of 20kV for 15 minutes. The dependence curve $r_k(x)$ for the gold layer on bulk silicon is shown in Fig. 4.29 b, and the corresponding layer thickness measurements are shown in Table 5.

Studying the curve shown in Fig. 4.29 b raises a reasonable question about the reason for the absence of distinct multiple scattering and electron diffusion regions that are present in Fig. 4.29 a. A possible explanation seems to be the difference in the

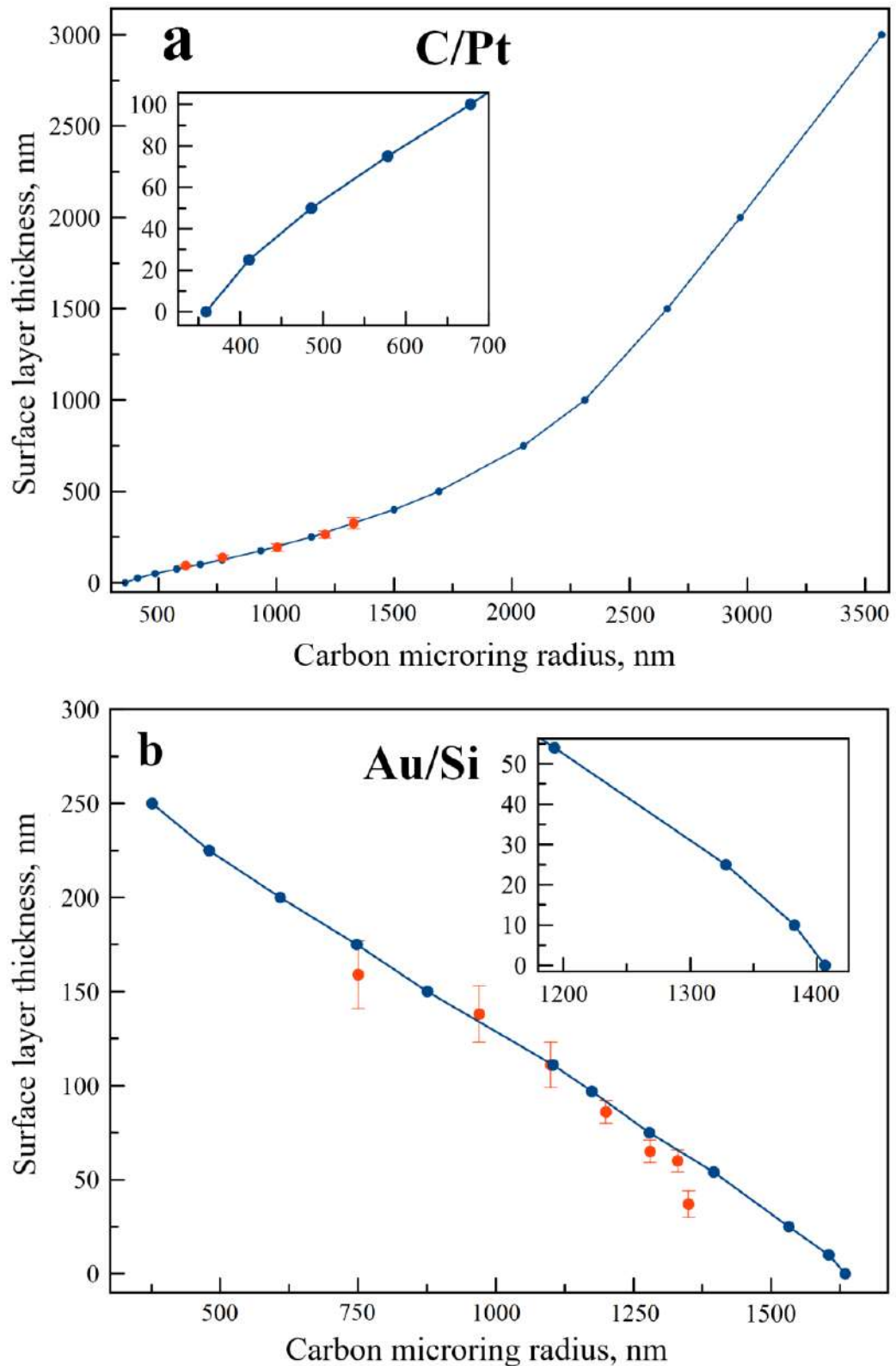


Fig. 4.29 — Dependence of the thickness of the surface layer on the radius of the carbon microring, obtained by modeling the scattering of 1 million electrons with an initial energy of 20 keV on the system: a) C on Pt; b) Au on Si. The values of the layer thicknesses measured experimentally are marked in red.

direction of change in the spatial distribution of the BSE when applying the surface layer. A denser surface layer provides a kind of screening of the BSE distribution from the substrate. The influence of the surface layer mainly affects a part of the electrons propagating in the diffusion mode. This is due to their lower average energy compared to electrons that move in the multiple scattering regime. Thus, the component of the electron flux from the substrate, which propagates in the diffusion mode, practically does not contribute to the resulting distribution of the current density of the BSE.

General pattern for two combinations

The dependence of the size of the carbon ring on the thickness of the surface layer, constructed according to the data of electron scattering simulation by the Monte Carlo method, is shown in Fig. 4.29. The figure reflects the behavior both for the case of a light layer on a heavy substrate, using the carbon-platinum pair as an example (Fig. 4.29 a), and for the heavy layer on a light substrate, using the gold-silicon pair as an example (Fig. reffig:FIGMCRingVa b). It is easy to see that the change in the radius of the carbon ring with increasing layer thickness occurs monotonically from a value characteristic of a massive substrate to a value describing a massive sample of the material of the surface layer.

An interesting feature that manifests itself in both types of systems is the inflection of the curve in the region of small (several tens of nm) layer thicknesses (shown in the insets in Fig. 4.29). The presence of a kink indicates that the effect of a thin layer on the scattering properties of the structure is somewhat different in comparison with thick layers. This feature of the behavior of two-layer structures can also be described in terms of the theory of electron diffusion (Section 1.1.2). When passing through a layer of small thickness, the primary and backscattered electrons experience a number of collisions that is insufficient for the multiple scattering regime to be established. Then the propagation of the electron beam occurs in the mode of single scattering. In this case, a significant part of the electrons slightly changes the direction of their propagation when passing through the layer. This manifests itself in a significantly smaller effect of the thickness on the radius of the carbon microring than with a further course of the curve.

The monotonic nature of the dependence of the position of the deposition boundary r_k on a two-layer structure on the thickness of the surface layer makes it possible to relate these two quantities by a simple relation for further use. An increase in the layer thickness can affect the spatial distribution of the BSE current density on the surface up to the critical thickness $Z_b \approx 0.25 - 0.3R_{KO}$, which indicates the maximum depth of the BSE exit. The degree of influence of the layer, in this case, should be proportional to the ratio x/R_{KO} , which reflects the fraction of the electron path traveled in the layer from the maximum possible one. Based on the shape of the curve reflecting the desired dependence $r_k(x)$ for the gold layer on the silicon substrate, we can assume a linear dependence on x . In this case, the expression for the relationship between the radius of the carbon microring $r_{sl}(x)$ for a two-layer structure with the thickness of its surface layer x has the form

$$r_{nl}(x) = r_{sl,0} + \left(r_{\text{under},0} - r_{sl,0} \right) \left(1 - \frac{x}{0.3R_{KO}} \right),$$

where $r_{sl,0}$ is the radius of a microring on a massive sample of the layer material, $r_{\text{under},0}$ is on a clean substrate.

Using the expression for R_{KO} from (1.4):

$$r_{nl}(x) = r_{sl,0} + \left(r_{\text{under},0} - r_{sl,0} \right) \left(1 - x \frac{\rho Z^{8/9}}{0.3 * 27.6AE^{5/3}} \right). \quad (4.13)$$

Fig. 4.30 shows a comparison of $r_k(x)$ dependencies for different layer-substrate systems, obtained by Monte Carlo simulation and calculation by the formula (4.13). Obviously, for the *Au/Si* and *Cu/Al* systems, where the layer material is denser and heavier than the substrate material, the result of the approximation of the $r_k(x)$ dependence is in good agreement with the simulation results in almost the entire range of layer thicknesses. For systems with an inverse ratio of the scattering properties of the *C/Pt* and *Al/Cu* layer and substrate materials, the discrepancy is much more significant. As noted earlier, the main reason for this, from our point of view, is a change in the nature of the propagation of the scattered electron beam from the substrate at layer thicknesses corresponding to the establishment of the electron diffusion regime. Nevertheless, it can be considered that the equation (4.13), in general, reflects the dependence of the ring radius on the layer thickness in the case of a heavier substrate material as well.

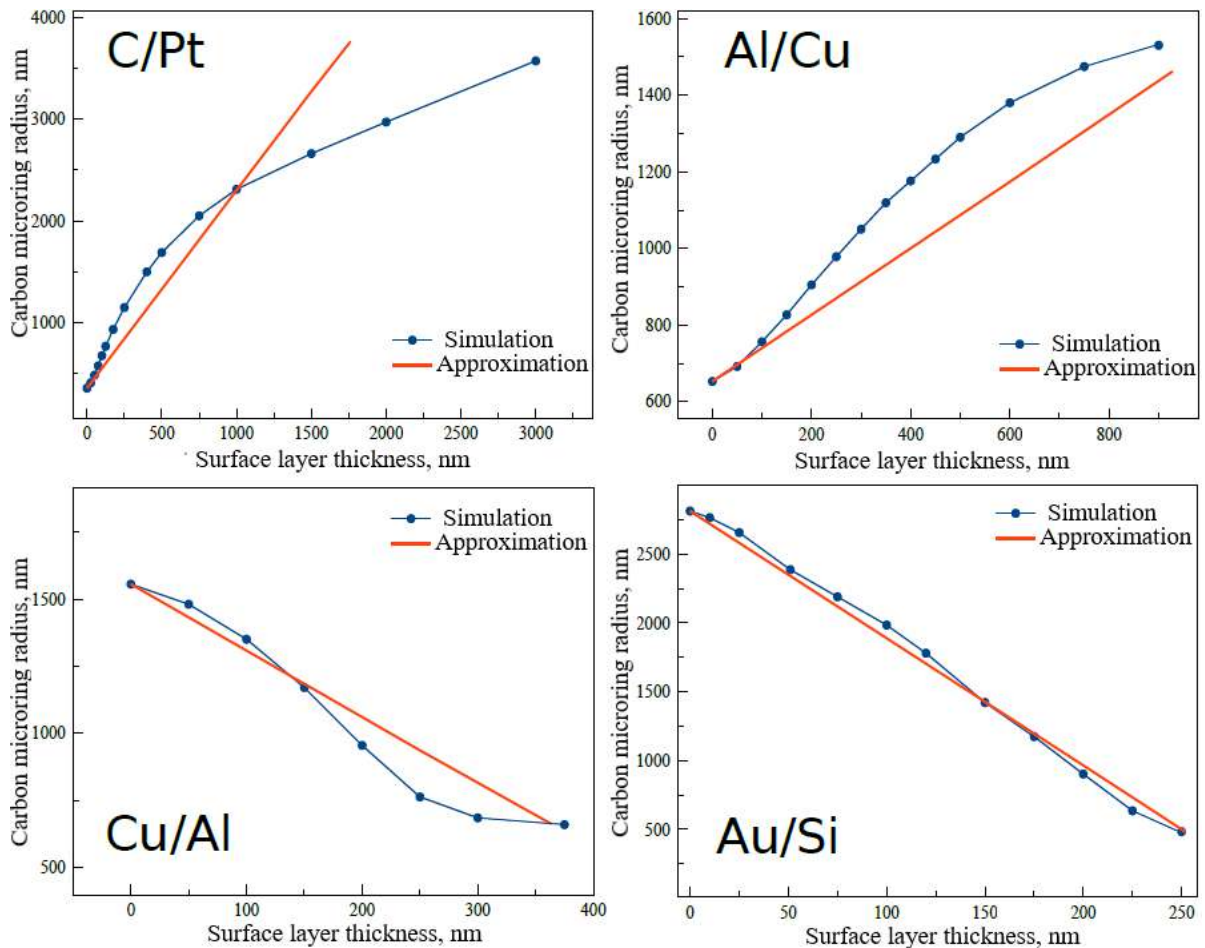


Fig. 4.30 — Dependence of the radii of carbon microrings on the thickness of the surface layer, obtained by modeling the scattering of 1 million electrons with an initial energy of 20 keV for systems of various chemical compositions

Determining sensitivity and thickness resolution. Comparison with results obtained by the cross-section method

The sensitivity of the technique for determining the thicknesses of subsurface layers depends on the value of the gradient dr_k/dx , which determines the change in the size of the microring r_k with thickness x . It is obvious that the greater the difference in the characteristics of the materials that determine the scattering properties and, accordingly, the influence of the surface layer, the greater will be the magnitude of the considered gradient.

Considering the dependence of the position of the boundary r_k on the thickness of the layer x using the example of a carbon layer on a platinum substrate, we can distinguish three sections, each of which has a different gradient. The initial segment of the curve, corresponding to the single scattering mode, is characterized by the smallest

change in the size of the microring with thickness, and the gradient dr_k/dx is small. The next part of the curve, where the gradient is maximum and practically does not depend on the layer thickness, corresponds to the multiple scattering regime. The last part of the curve, corresponding to the establishment of the electron diffusion mode in the layer material, shows a smaller gradient of change in the microring radius with the layer thickness than in the previous section of multiple scattering. The duration of the curve segments directly depends on the accelerating voltage applied to the primary beam. To increase the sensitivity of determining the layer thickness, it is necessary to choose the energy of primary electrons so that the layer thickness of interest to us falls within the region of the maximum gradient. This is achieved by decreasing the accelerating voltage when studying thin films and, conversely, by increasing it in the case of large layer thicknesses.

One of the factors limiting the accuracy of determining the layer thickness is the measurement error of the microring size. This value is inversely proportional to the radius of the ring; therefore, in order to improve the accuracy of measurements, it is reasonable to choose conditions corresponding to the deposition of a structure of the maximum size. As has been repeatedly pointed out earlier, the radius of a carbon microring on a substrate made of some material strongly depends on the current and energy of the primary electron beam. An increase in the incident electron flux leads to an increase in the size of the deposited structure. At high values of the beam current, the effect of surface charging can be observed, caused by the fact that the electron flux that hits the substrate does not have time to drain from the sample. In this case, a negative charge accumulates near the point of incidence, which leads to a distortion of the electron density distribution and, accordingly, disrupts the microring deposition mode. The charging effect reduces the accuracy of ring sizing, so using too high currents does not give the expected reduction in measurement error. There are also substrates that are sensitive to the action of electrons, in the study of which the use of high currents is also undesirable. The influence of the accelerating voltage was discussed above in connection with the gradient dr_k/dx . The growth of the ring size with increasing electron energy implies that the maximum possible accelerating voltage should be used, allowing one to be in the linear region of the curve.

From the point of view of determining the fundamental sensitivity of the technique, it is interesting to consider a pair of materials that are similar in their scattering characteristics. Consider a pair of aluminum($Z = 13, \rho = 2.70\text{g/cm}^3$)-silicon($Z =$

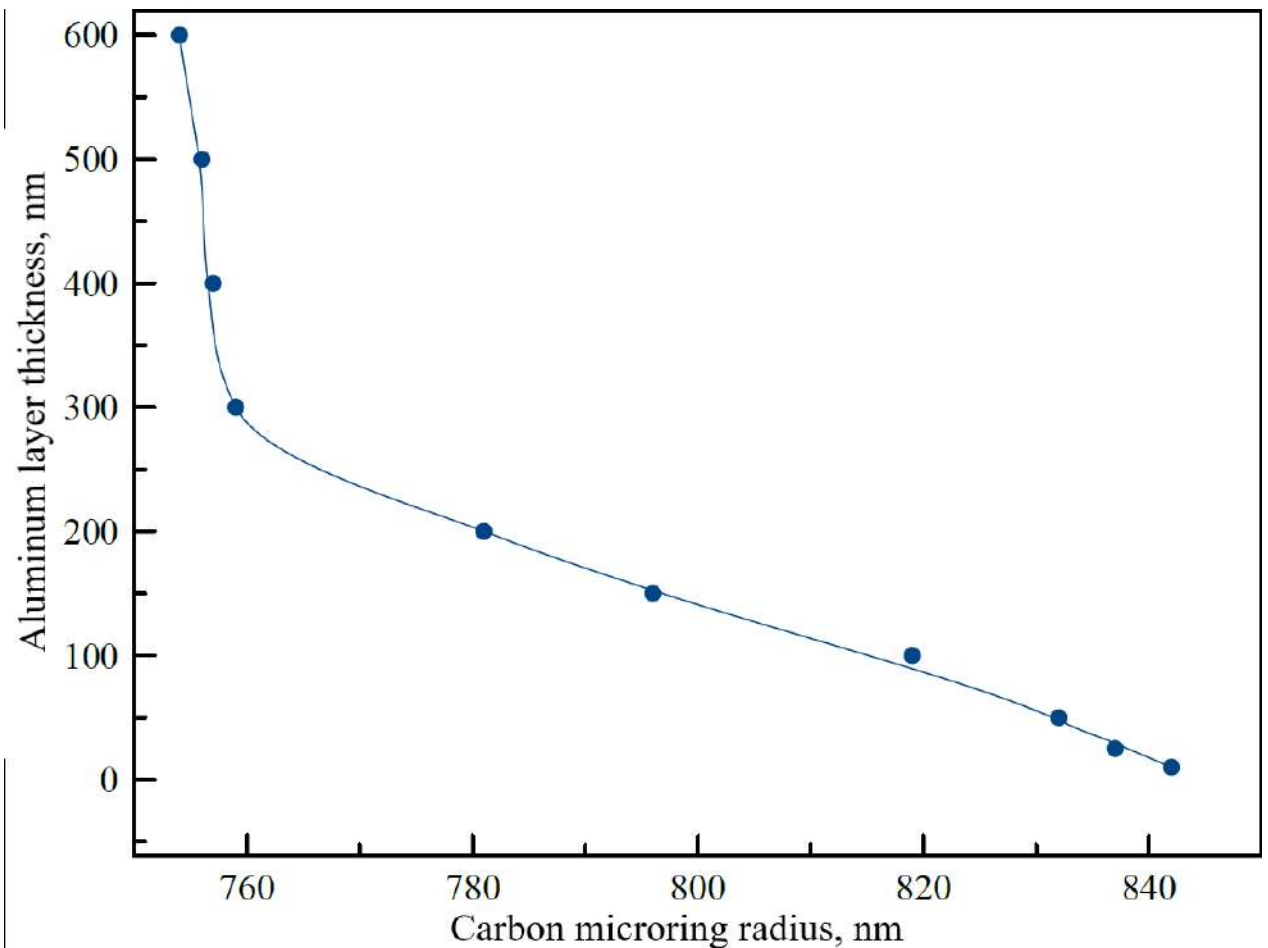


Fig. 4.31 — Dependence of the position of the deposition boundary on the thickness of the Al surface layer on the Si substrate, obtained by modeling the scattering of 1 million electrons with an initial energy of 20 keV

14, $\rho = 2.33\text{g/cm}^3$). On Fig. 4.31 shows the dependence of the radius of a carbon microring on the thickness of the aluminum layer on the surface of bulk silicon. The ring radius measurement accuracy is 5 – 10nm. The corresponding range of aluminum layer thicknesses in the linear part of the curve is 16 – 33nm. This value can be taken as a rough estimate of the sensitivity of the method.

Table 5 presents the results of comparing the thicknesses of surface layers of different systems, obtained experimentally using the method of forming a cross section with an ion beam (middle column) and calculated using the electron nanotomography method (right column) based on experimental data on the sizes of the corresponding carbon rings. It can be seen from the table that the prediction accuracy in the range of thicknesses corresponding to the middle part of the linear part of the curve of the dependence of the ring diameter on the layer thickness (Fig. 4.29) is quite consistent with the estimates given above. In the region of large thicknesses and in the case of thin

films, when the nonlinear behavior of this dependence is manifested, the accuracy of determining the layer thickness decreases.

4.2.2 Structures containing more than two layers

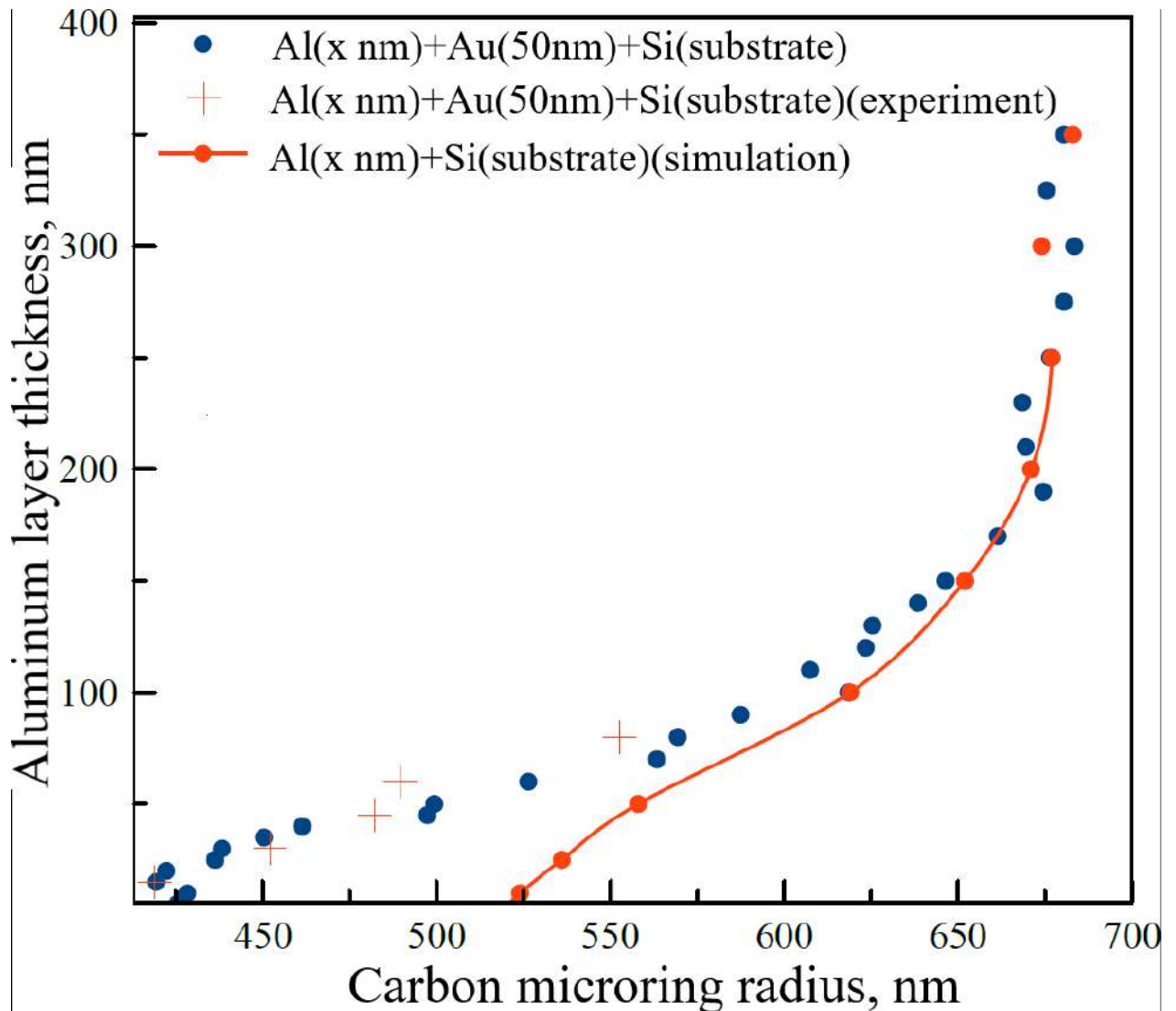


Fig. 4.32 — Comparison of the dependences of the position of the deposition boundary on the thickness of the Al surface layer, obtained by modeling the scattering of 1 mln. electrons with an initial energy of 7 keV on a massive Si substrate and on a silicon substrate with a surface layer of 50 nm Au

On Fig. 4.32 shows the dependence of the radius of a carbon microring on the thickness of the carbon layer, where the two-layer *Au*50nm structure on a massive silicon crystal acts as a substrate.

The presence of a gold layer between the silicon substrate and the surface layer of carbon leads to a decrease in the sensitivity of the electron nanotomography technique. This is caused, first of all, by a decrease in the gradient dr/dx for a three-layer structure compared to a two-layer one. Scattering from the gold layer shields the signal from the substrate and changes the electron density distribution.

4.2.3 Prospects for nanotomography

The possibilities of non-destructive control of the thickness of surface layers by analyzing the spatial distribution of the BSE can find application in the field of electron tomography of complex multilayer structures. On Fig. 4.33 shows comparative images of the surface of platinum after annealing at a temperature of $1000^{\circ}C$ for a clean surface (a) and for a surface with a deposited aluminum layer 210nm thick. The method of electron nanotomography makes it possible to determine the thickness of the surface layer by measuring the size of the corresponding carbon microring. These data, in the future, can be used to solve the inverse problem of restoring the original picture of the surface microrelief. For example, in the case of a platinum surface, knowing the thickness of the aluminum surface layer can make it possible to correct the width and shape of the terraces, which are clearly visible in Fig. 4.33 a, but are "smeared" in Fig. 4.33 b due to electron beam scattering in the surface layer.

4.3 Comparison of the obtained results with the results based on the measurement of the BSE current

The fundamental possibility of determining the thickness of surface films on a massive substrate is shown in the previous section. It is interesting to compare the relative measurement error by our proposed method with the electron microtomography method based on the analysis of the BSE energy distribution [60]. Table 6 shows the data for determining the thickness of the surface film for samples certified by independent methods. The comparison is carried out for two types of structures: a light layer on a

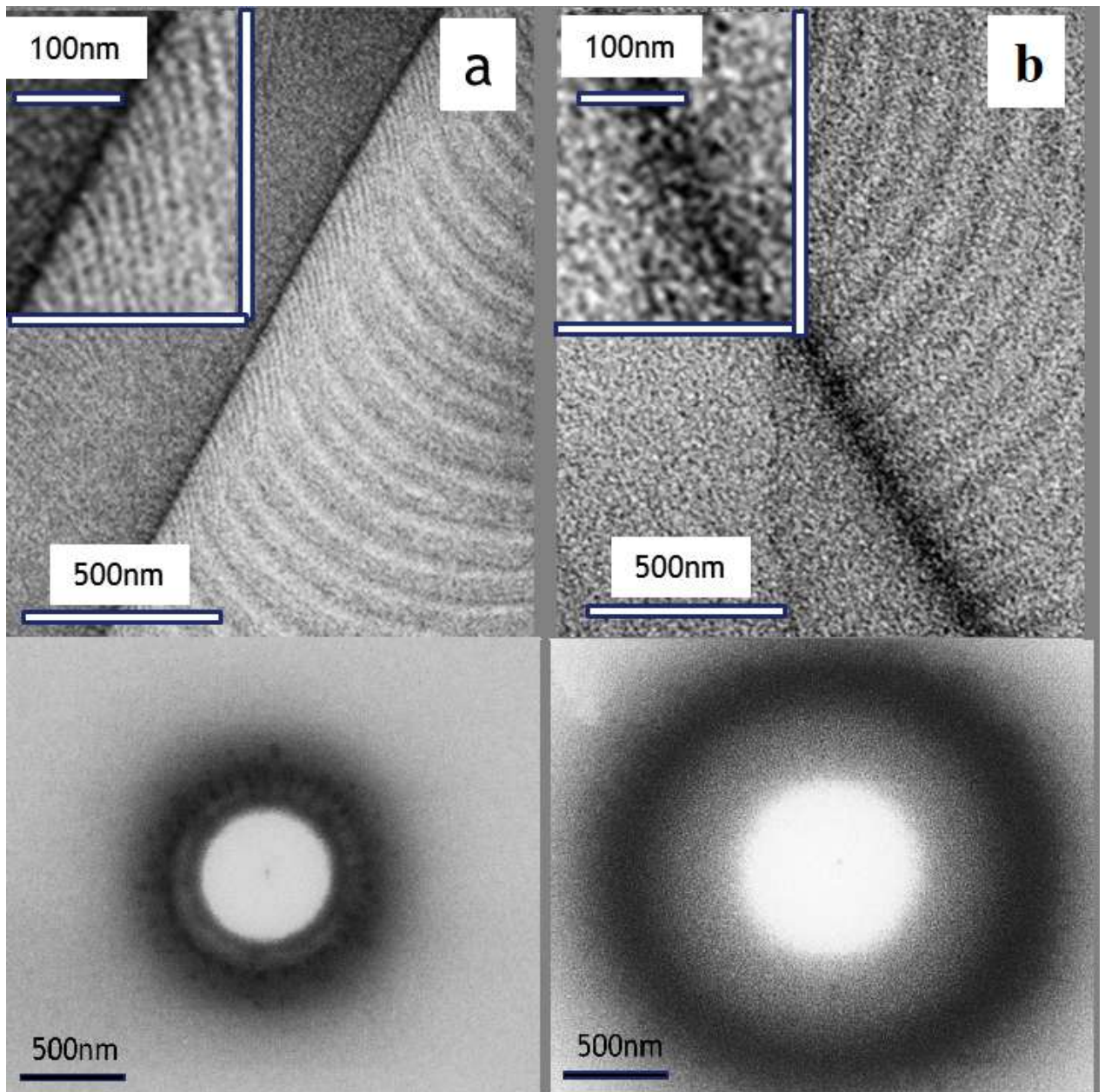


Fig. 4.33 — Images of a system of terraces (top) and their corresponding carbon rings obtained by irradiation with an electron beam with an initial energy of 20 keV at a current of 370 pA for 10 minutes (bottom): a) on the surface of annealed platinum; b) on the surface of platinum under a layer of aluminum 210 nm thick. The insets show enlarged images of surface areas near the interface between two grains with different orientations.

heavy substrate (*Al* on *Cu*) and a heavy layer on a light substrate (*Au* on *Si* for electron nanotomography and *Cu* on *Al* for electron microtomography).

It can be concluded that both methods provide a similar measurement accuracy for a layer thickness much greater than the mean free path of an electron in the corresponding material. For small thicknesses, the error is much higher. Like the authors

Table 6 — Comparison of accuracy of determining the thickness of layers in multilayer structures for various methods

Thickness exp., nm	Thickness (method), nm	Error, %
Micro-ring measurement method		
Al on Cu		
471 ± 14	414	12
321 ± 6	314	02
219 ± 4	183	16
114 ± 4	129	05
26 ± 4	57	119
Au on Si		
55	37	54
70	65	07
90	86	04
108	111	03
135	138	02
175	149	15
Method of electron microtomography [60]		
Al on Cu		
800	740 ± 30	7.5
400	470 ± 30	17.5
Cu on Al		
100	110 ± 5	10
50	84 ± 5	68

of [60], we attribute this to the fact that the multiple scattering regime at small film thicknesses has not yet had time to be established and the electron experiences a small number of collisions. The energy losses and the spatial distribution of the BSE in this case are poorly described by the applied scattering models.

The possibilities of the method of layer-by-layer analysis of inhomogeneous structures are demonstrated on a number of concrete examples of (*Au/C/Pt*, *Au/Si*, *Al/C/Si*, *Al/Cu*). It is shown that the typical error in determining the thickness and depth of discrete layers is 10 – 15nm in structures several hundred nanometers thick. Relative accuracy of measurements is not inferior to other methods based on measurements current of backscattered electrons in the SEM, but is achieved by much simpler means: by observing the trace of the BSE-induced deposition of hydrocarbons on the surface.

Conclusion

The main results of the work can be summarized as follows.

1. Two types of nanostructures (nanopillars and microrings) formed during the deposition of hydrocarbons induced by a focused electron beam have been studied. The study of differences between the results of induced deposition on the surfaces of thin films and bulk samples made it possible to reveal the decisive role of backscattered electrons in establishing the deposition regime corresponding to the appearance of carbon microrings on the surface.
2. A model of electron-induced deposition is proposed, which relates the processes of surface diffusion of hydrocarbons and the formation of a lateral distribution of the current density of backscattered electrons. The application of this model makes it possible to explain the relationship between the displacement of the carbon microring boundary and the change in the main parameters of the primary electron beam (current and energy). It is shown that the size of a microring formed on the surface of a solid body irradiated by electrons is determined by the part of the lateral distribution of the current density of backscattered electrons that is far from the center.
3. The results of computer simulation of electron scattering in solids and experimental induced deposition of microrings on samples of different chemical composition are compared. It has been established that the main parameter of a solid body, which determines the lateral distribution of the current density of backscattered electrons, is the density.
4. An original method for deep probing of multilayer structures based on the established dependence of the lateral distribution of the current density of backscattered electrons on the elemental composition, density and thickness of the layers they cross, as well as the parameters of the primary electron beam, the method of electron nanotomography, has been developed. The capabilities of the method have been demonstrated on a number of specific systems (Au/C/Pt, Au/Si, Al/C/Si, Al/Cu). It is shown that the typical error in determining the thickness and depth of discrete layers is 10–15nm in structures several hundred nanometers thick. The relative accuracy of measurements is not inferior to other methods based on measurements of the current of backscat-

tered electrons in an electron microscope, but is achieved by much simpler means.

5. The method of electron nanotomography was used to study a series of thin-layer samples on a massive substrate with different layer thicknesses. A change in the size of a carbon microring with an increase in the thickness of the surface layer has a linear character in the range of thicknesses comparable in magnitude with the length of the volume of interaction of electrons in a solid body of a similar composition. A formula is proposed that describes the change in the size of a microring depending on the thickness of the surface layer.

List of abbreviations and conventions

SEM - Scanning electron microscopy, scanning electron microscope

BSE - Backscattered electron

BSEy - Backscattered electron yield

PE - Primary electron

SE - Secondary electron

SEE - Secondary electron emission

EBID - Electron Beam-Induced Deposition

ETS -Electrostatic toroidal spectrometer

Bibliography

1. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. / Goldstein J. [et al.]. — 2003.
2. *Cohn A., Caledonia G.* Spatial Distribution of the Fluorescent Radiation Emission Caused by an Electron Beam // Journal of Applied Physics. — 1970.
3. *Oelgaet G., Werner U.* Kilovolt Electron Energy Loss Distribution in GaAsP // Physica status solidi (a). — 1984.
4. Experimental and theoretical study of energy dissipation profiles of keV electrons in polymethylmethacrylate / Shimizu R. [et al.] // Journal of Applied Physics. — 1975.
5. *Rishton S., Kern D.* Point exposure distribution measurements for proximity correction in electron beam lithography on a sub100 nm scale // Journal of Vacuum Science Technology. — 1987.
6. *Raghunathan A., Hartley J.* Influence of secondary electrons in high-energy electron beam lithography // Journal of Vacuum Science and Technology B. — 2013.
7. *Czaplewski D., Ocola L.* Variation of backscatter electron intensity // Journal of Vacuum Science and Technology B. — 2013.
8. Method for tomographic analysis of a sample in a scanning electron microscope : 2453946 / Zhdanov G. — 2012.
9. *Marton L.* Electron Microscopy of Biological Objects // Nature. — 1934.
10. *Ardenne M. von.* Das Elektronen-Rastermikroskop. Theoretische Grundlagen // Zeitschrift für Physik. — 1938.
11. *Ardenne M. von.* Das Elektronen-Rastermikroskop. Praktische Ausführung. // Zeitschrift für technische Physik. — 1938.
12. *Zworykin V. A., Hillier J., L. S. R.* A scanning electron microscope // ASTM Bulletin. — 1942.
13. *McMullan D.* An improved scanning electron microscope for opaque specimens. // Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers. — 1953.

14. *Everhart T. E., Thornley R. F. M.* Wide-band detector for micro-microampere low-energy electron currents. // *Journal of Scientific Instruments*. — 1960.
15. *Stewart R. L.* Insulating Films Formed Under Electron and Ion Bombardment // *Physical Review*. — 1934.
16. *Ennos A.* The origin of specimen contamination in the electron microscope // *British Journal of Applied Physics*. — 1953.
17. *Christy R. W.* Formation of Thin Polymer Films by Electron Bombardment // *Journal of Applied Physics*. — 1960.
18. *Dorp W. F. van, Hagen C. W.* A critical literature review of focused electron beam induced deposition // *Journal of Applied Physics*. — 2008.
19. Electron-Beam-Induced Deposition as a Technique for Analysis of Precursor Molecule Diffusion Barriers and Prefactors / *Cullen J. [et al.]* // *ACS Applied Materials and Interfaces*. — 2015.
20. *Ehrenberg W., King D.* The Penetration of Electrons into Luminescent Materials // *Proceedings of the Physical Society*. — 1963.
21. *Ehrenberg W., Franks J.* The Penetration of Electrons into Luminescent Material // *Proceedings of the Physical Society. Section B*. — 1953.
22. *Brewer G.* The application of electron/ion beam technology to microelectronics // *IEEE spectrum*. — 1971.
23. Computer-Controlled Resist Exposure in the Scanning Electron Microscope / *Herzog R. F. [et al.]* // *IEEE Transactions on Electron Devices*. — 1972.
24. *Bothe W.* Die Streuabsorption der Elektronenstrahlen // *Zeitschrift für Physik*. — 1929.
25. *Cosslett V., Thomas R.* The plural scattering of 20 kev electrons // *British Journal of Applied Physics*. — 1964.
26. *Cosslett V. E., Thomas R. N.* Multiple scattering of 5-30 kev electrons in evaporated metal films I. Total transmission and angular distribution // *British Journal of Applied Physics*. — 1964.
27. *Archard G.* Back Scattering of Electrons // *Journal of Applied Physics*. — 1961.
28. *Kanaya K., Okayama S.* Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets // *Journal of Applied Physics*. — 1972.

29. *Rau E., Robinson V.* An Annular Toroidal Backscattered Electron Energy Analyser for Use in Scanning Electron Microscopy // Scanning. — 1996.
30. *Schlichting F., Berger D., Niedrig H.* Thickness Determination of Ultra-Thin Films Using Backscattered Electron Spectra of a New Toroidal Electrostatic Spectrometer // Scanning. — 1999.
31. *Cosslett V., Thomas R.* Multiple scattering of 5-30 keV electrons in evaporated metal films II: Range-energy relations // British Journal of Applied Physics. — 1964.
32. *Cosslett V., Thomas R.* Multiple scattering of 5 - 30 keV electrons in evaporated metal films III: Backscattering and absorption // British Journal of Applied Physics. — 1965.
33. *Sim K., White J.* New technique for in-situ measurement of backscattered and secondary electron yields for the calculation of signal-to-noise ratio in a SEM // Journal of Microscopy. — 2005.
34. *Bishop H.* title // Proceedings of the 4th International Conference on X-ray Optics and Microanalysis / ed. by Castaing R., Deschamps P., Philibert J. — 1966.
35. *Heinrich K. F. J.* title // Proceedings of the 4th International Conference on X-ray Optics and Microanalysis / ed. by Castaing R., Deschamps P., Philibert J. — 1966.
36. *Shimizu R., Ding Z.-J.* Monte Carlo modelling of electron-solid interactions // Reports on Progress in Physics. — 1992.
37. *Herrmann R., Reimer L.* Backscattering coefficient of multicomponent specimens // Scanning. — 1984.
38. *Seah M., Dench W.* Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces: A Standart Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids // Surface and Interface Analysis. — 1979.
39. *Seiler H.* Secondary electron emission in the scanning electron microscope // Journal of Applied Physics. — 1960.
40. *Elliott S., Broom R., Humphreys C.* Dopant profiling with the scanning electron microscope - A study of Si // Journal of Applied Physics. — 2002.

41. Analytical electron microscopy and Auger electron spectroscopy study of low-temperature diffusion in multilayer chromium–copper–nickel–gold thin films / Danylenko M. [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2003.
42. *Bishop H. E., Poole D. M.* A simple method of thin film analysis in the electron probe microanalyser // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 1973.
43. Accuracy of Film Thickness Determination in Electron Probe Microanalysis / Moller A. [et al.] // *Mikrochimica Acta*. — 1995.
44. EDX depth profiling by means of effective layers / Myint K. [et al.] // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. — 1998.
45. *Sempf K., Herrmann M., Bauer F.* First results in thin film analysis based on a new EDS software to determine composition and/or thickness of thin layers on substrates // EMC 2008 14th European Microscopy Congress 1–5 September 2008, Aachen, Germany, Volume 1: Instrumentation and Methods / ed. by Luysberg M., Tillmann K., Weirich T. — 2008.
46. Metallic thin film depth measurements by X-ray microanalysis / Ng F. [et al.] // *Applied Surface Science*. — 2006.
47. *Canli S.* Thickness Analysis of Thin Films by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : type / Canli S. — Middle East Technical University, 2010.
48. Film Thickness Measurements of SiO₂ by XPS / Mitchell D. [et al.] // *Surface and Interface Analysis*. — 1994.
49. *Geneg S., Zhang S., Onishi H.* Precision Thickness Measurement of Ultra-Thin Films via XPS // *Material Science Forum*. — 2003.
50. *Kim K. J., Park K. T., Lee J. W.* Thickness measurement of SiO₂ films thinner than 1 nm by X-ray photoelectron spectroscopy // *Thin Solid Films*. — 2006.
51. *Holloway P.* Thickness determination of ultrathin films by Auger electron spectroscopy // *Journal of Vacuum Science and Technology*. — 1975.
52. Auger Electron Spectroscopy: A Rational Method for Determining Thickness of Graphene Films / Xu M. [et al.] // *ACS Nano*. — 2010.
53. *Sutter P., Sutter E.* Thickness determination of few-layer hexagonal boron nitride films by scanning electron microscopy and Auger electron spectroscopy // *APL Materials*. — 2014.

54. *Haimovich J., Leibold K., Staudt G.* Estimating and Measuring Thickness of Thin Layers by Monte Carlo Simulation and Backscattered Electron Image Analysis // AMP Journal of Technology. — 1996.
55. *Dremova N., Yakimov E.* SEM characterization of multilayer structures // Vacuum. — 1991.
56. *Joy D. C.* Monte Carlo Modeling For Electron Microscopy And Microanalysis. — 1995.
57. Improvements to the design of an electrostatic toroidal backscattered electron spectrometer for the scanning electron microscope / Rau E. [et al.] // Review of Scientific Instruments. — 2002.
58. *Niedrig H., Rau E.* Information depth and spatial resolution in BSE microtomography in SEM // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. — 1998.
59. Improvement of the electron toroidal spectrometer for the scanning electron microscope and its new applications in the diagnostics of micro- and nanoelectronics structures / Rau E. [et al.] // Journal of Technical Physics. — 2013.
60. Comparison of experimental and Monte Carlo simulated BSE spectra of multilayered structures and "in-depth" measurements in a SEM / Rau E. [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2002.
61. *Zhenyu T., Yueyuan X.* A Monte Carlo Study of the Thickness Determination of Ultra-Thin Films // Scanning. — 2002.
62. *Brewer A., Dibeler V.* Mass spectrometric analyses of hydrocarbon and gas mixtures // Journal of Research of the National Bureau of Standards. — 1945.
63. *Wolff R., Wolff G., McCloskey J.* Characterization of unsaturated hydrocarbons by mass spectrometry // Tetrahedron. — 1966.
64. CASINO V2.42 — A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users / Drouin D. [et al.] // Scanning. — 2007.
65. *Wentzel G.* Zwei Bemerkungen über die Zerstreung korpuskularer Strahlen als Beugungserscheinung // Zeitschrift für Physik. — 1926.
66. *Murata K.* Spatial distribution of backscattered electrons on the scanning electron microscope and electron microprobe // Journal of Applied Physics. — 1974.

67. A Monte Carlo approach to the direct simulation of electron penetration in solids / Shimizu R. [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 1976.
68. *Yoshikawa H., Shimizu R., Ding Z.-J.* On the radial distribution function for sub-kV backscattered electron diffraction from a disordered surface // Surface Science. — 1991.
69. *Bunyan P. J., Schonfelder J. L.* Polarization by mercury of 100 to 2000 eV electrons // Proceedings of the Physical Society. — 1965.
70. *Riley M. E., MacCallum C. J., Biggs F.* Theoretical Electron-Atom Elastic Scattering Cross Sections: Selected Elements, 1 keV to 256 keV // Atomic Data and Nuclear Data Tables. — 1975.
71. *Ichimura S., Shimizu R.* Backscattering correction for quantitative Auger analysis // Surface Science. — 1981.
72. *Reimer L., Krefling E.* Use of Monte Carlo Calculations in Electron Probe Microanalysis and Scanning Electron Microscopy // National Bureau of Standards. — 1976.
73. *Gauvin R., Drouin D.* A Formula to Compute Total Elastic Mott Cross-Sections // Scanning. — 1993.
74. Low-Energy Electron/Atom Elastic Scattering Cross Sections from 0.1–30 keV / Browning R. [et al.] // Scanning. — 1995.
75. *Reimer L., Lodding B.* Calculation and Tabulation of Mott Cross-Sections for Large-Angle Electron Scattering // Scanning. — 1984.
76. Calculations of Mott scattering cross section / Czyzewski Z. [et al.] // Journal of Applied Physics. — 1990.
77. *Salvat F., Jablonski A., Powell C.* ELSEPA—Dirac partial-wave calculation of elastic scattering of electrons and positrons by atoms, positive ions and molecules // Computer Physics Communications. — 2005.
78. *Reimer L.* Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis. — 1985.
79. Tables of energy losses and ranges of electrons and positrons. — 1964.
80. *Rao-Sahib T., Wittry D.* X-ray continuum from thick elemental targets for 10–50 keV electrons // Journal of Applied Physics. — 1974.

81. *Love G., Cox M., Scott V.* A versatile atomic number correction for electron-probe microanalysis // *Journal of Physics D: Applied Physics.* — 1978.
82. *Zhenyu T., Yancai H.* An Empirical Energy Loss Equation of Electrons // *Scanning.* — 2002.
83. *Luo S., Joy D.* An empirical stopping power relationship for low-energy electrons // *Scanning.* — 1989.
84. *Green A., Leckey R.* Scattering of 2-20 KeV electrons in aluminium // *Journal of Physics D: Applied Physics.* — 1976.
85. *Ding Z.-J., Shimizu R.* A Monte Carlo Modeling of Electron Interaction with Solids Including Cascade Secondary Electron Production // *Scanning.* — 1996.
86. *Gryziński M.* Classical Theory of Electronic and Ionic Inelastic Collisions // *Physical Review.* — 1959.
87. *Quinn J., Ferrell R.* Electron Self-Energy Approach to Correlation in a Degenerate Electron Gas // *Physical Review.* — 1958.
88. *Ding Z., Tang X., Shimizu R.* Monte Carlo study of secondary electron emission // *Journal of Applied Physics.* — 2001.
89. *Lowney J.* Monte Carlo Simulation of Scanning Electron Microscope Signals for Lithographic Metrology // *Scanning.* — 1996.
90. *Powell C.* Cross sections for ionization of inner-shell electrons by electrons // *Reviews of Modern Physics.* — 1976.
91. *Penn D.* Electron mean-free-path calculations using a model dielectric function // *Physical Review B.* — 1987.
92. *Ding Z.-J., Shimizu R.* Inelastic collisions of kV electrons in solids // *Surface Science.* — 1989.
93. Analytical and Numerical Approaches to Calculating the Escape Function for the Emission of Medium-Energy Electrons from Uniform Specimens / Bakalečnikov L. A. [et al.] // *Technical Physics.* — 2001.
94. *Zhdanov G.* On the rate of hydrocarbon contamination of objects in microprobe systems // *Surface.* — 1983.

95. Kinetics of Carbon Nanopillar Formation on a Pyrolytic Graphite Surface during Reactions Induced by a Focused Electron Beam / Zhdanov G. [et al.] // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. — 2013.
96. Influence of sub-100 nm scattering on high-energy electron beam lithography / Anderson E. [et al.] // Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. — 2001.
97. *Czaplewski D., Holt M., Ocola L.* The range and intensity of backscattered electrons for use in the creation of high fidelity electron beam lithography patterns // Nanotechnology. — 2013.
98. *Smith D., Fowlkes J., Rack P.* A nanoscale three-dimensional Monte Carlo simulation of electron-beam-induced deposition with gas dynamics // Nanotechnology. — 2007.
99. *Smith D., Fowlkes J., Rack P.* Simulating the effects of surface diffusion on electron beam induced deposition via a three-dimensional Monte Carlo simulation // Nanotechnology. — 2008.
100. *Hollenshead J., Klebanoff L.* Modeling radiation-induced carbon contamination of extreme ultraviolet optics // Journal of Vacuum Science Technology B. — 2006.
101. *Zhdanov G. S., Lozhkin M. S., Manukhova A. D.* Controlling the Growth Dynamics of Carbon Nanotips on Substrates Irradiated by a Focused Electron Beam // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. — 2014. — Vol. 78, no. 9. — P. 881–885.
102. Design High-Efficiency Si Nanopillar-Array-Textured Thin-Film Solar Cell / Wong S. M. [et al.] // IEEE Electron Device Letters. — 2010.
103. Biophysical Model of Bacterial Cell Interactions with Nanopatterned Cicada Wing Surfaces / Pogodin S. [et al.] // Biophysical Journal. — 2013.
104. *Rykaczewski K., White W., Fedorov A.* Analysis of electron beam induced deposition (EBID) of residual hydrocarbons in electron microscopy // Journal of Applied Physics. — 2007.
105. *Liu Z.-Q., Mitsuishi K., Furuya K.* A dynamic Monte Carlo study of the in situ growth of a substance deposited using electron-beam-induced deposition // Nanotechnology. — 2006.

106. *Zhdanov G. S., Lozhkin M. S., Manukhova A. D.* Anomalous asymmetry of carbon nanopillar growth on both sides of a thin substrate irradiated with a focused electron beam // *Journal of Surface Investigation*. — 2017. — No. 9. — P. 969–972.
107. *Chang T.* Proximity effect in electronbeam lithography // *Journal of Vacuum Science and Technology*. — 1975.
108. *Müller K.* Speed-controlled electron-microrecoder, 1 // *Optik*. — 1971.
109. *Watson J.* An Effect of Electron Bombardment upon Carbon Black // *Journal of Applied Physics*. — 1947.
110. *Hillier J.* On the Investigation of Specimen Contamination in the Electron Microscope // *Journal of Applied Physics*. — 1948.
111. Surface diffusion of n-alkanes on Ru(001) / Brand J. L. [et al.] // *Journal of Chemical Physics*. — 1990.
112. *Fichthorn K., Miron R.* Thermal Desorption of Large Molecules from Solid Surfaces // *Physical Review Letters*. — 2002.
113. *Zhdanov G. S., Lozhkin M. S.* A new approach to probing the depths of multilayer structures in SEM // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. — 2015. — Vol. 79, no. 11. — P. 1340–1344.
114. *Dapor M.* Monte Carlo simulation of backscattered electrons and energy from thick targets and surface films // *Physical Review B*. — 1992.