

TARTU ÜLIKOOL
FÜÜSIKA-KEEMIA TEADUSKOND
EKSPERIMENTAALFÜÜSIKA JA TEHNOLOOGIA INSTITUUT
FÜÜSIKALISE KEEMIA INSTITUUT

MARINA LULLA

**ÕHUKESTE METALLOKSIIDKILEDE UURIMINE
ELEKTRONSOND MIKROANALÜÜSI MEETODITEGA**

Magistritöö
rakendusfüüsika erialal

Töö juhendaja: professor Väino Sammelselg

Tartu 2005

SISUKORD

Sisukord	2
Kasutatud lühendid	3
Sissejuhatus.....	4
1. Kirjanduse ülevaade	6
1.1. Kvantitatiivse analüüsi füüsikalised alused	6
1.2. Kvantitatiivse analüüsi meetodid.....	15
1.3. Dielektrikute elektronsond mikroanalüüs.....	19
1.4. Aatomkihtsadestamine gaasi faasist	21
2. Eksperimentaalne osa	22
2.1. Uuritavad objektid	22
2.2. Apparaat ja tarkvara	24
3. Tulemused ja arutelu	28
Kokkuvõte.....	41
Summary	43
Tänuavaldused	44
Kasutatud kirjandus	45
Lisad.....	49

KASUTATUD LÜHENDID

Segaduste vältimiseks lühendite kasutamisel loobun sisse toovast eestikeelseid lühendeid ning kasutan alljärgnevat üldlevinud inglisekeelseid lühendeid.

Lühend	Ingliskeelne termin	Eestikeelne termin
ALD	<i><u>A</u>tom<u>L</u>ayer <u>D</u>eposition</i>	Aatomkiht sadestamine
CASINO	<i>Monte <u>C</u>arlo <u>s</u>imulation of electron trajectory in <u>s</u>olids</i>	Arvutiprogramm elektronide trajektoore ja röntgenkiirguse genereerimise modelleerimiseks Monte Carlo meetodiga
EDS	<i><u>E</u>nergy <u>D</u>ispersive <u>S</u>pectrometer</i>	Energiadispersiivne spektromeeter
EPMA	<i><u>E</u>lectron <u>P</u>robe <u>M</u>icro<u>a</u>nalysis</i>	Elektronsond mikroanalüüs
RBS	<i><u>R</u>utherford <u>B</u>ackscattered <u>S</u>pectroscopy</i>	Rutherford'i (ioonide) tagasihajumise spektroskoopia
SEM	<i><u>S</u>canning <u>E</u>lectron <u>M</u>icroscopy</i>	Skaneeriv elektronmikroskoopia
WDS	<i><u>W</u>avelength-<u>D</u>ispersive <u>S</u>pectrometer</i>	Lainedispersiivne spektromeeter
ZAF	<i>Atomic number (<u>Z</u>) - <u>A</u>bsorption-<u>F</u>luorescence corrections</i>	Aatomnumbri, neeldumise ja fluorestsentsi multiplikatiivne parandid
XRF	<i><u>X</u>-<u>R</u>ay <u>F</u>luorescence</i>	Röntgenfluorestsents
XRR	<i><u>X</u>-<u>R</u>ay <u>R</u>eflection</i>	Röntgenpeegeldus

SISSEJUHATUS

Hafniumdioksiidi (HfO_2) ja alumiiniumoksiidi (Al_2O_3) omadused, nagu suur dielektriline läbitavus ($k=10$ ja 20-25 vastavalt) ja head elektrilise isolatsiooni omadused ning suur termiline stabiilsus ja väike keemiline reaktiivsus rüni suhtes, teevad need materjalid perspektiivseteks ränidioksiidi asendajateks metalloksiid-pooljuhtstruktuurides [1,2]. Samuti leiavad need materjalid kasutust sensorikas ning optiliste- ja kaitsvate katetena. Vastavalt kasutusvaldkonnale on ka eelistatud materjali teatud omadused ja struktuur. Mõnes spetsiifilises tehnika valdkonnas on parem kasutada karedaid, suure eripinnaga kilesid. Optika- ja elektroonikatööstuses seevastu eelistatakse homogeenseid ning sileda pinnaga kilesid. Vastavate tehnikavaldkondade areng nõuab üha õhemaid ning kvaliteetsemaid kilesid ning sellest tulenevalt ka uuema tehnoloogia väljaarendamist.

Kuna metalloksiidkilede füüsikalise-keemilised omadused võivad suurel määral mõjutada nende elektrilisi omadusi, on tähtis kontrollida nimetatud kilede koostist, paksust ja struktuuri. Nende eesmärkide täitmiseks kasutatakse mitmesuguseid mittepurustavaid uurimismeetodeid, nagu röntgenfluorestsents, röntgen- ja elektrondifraktsioon, teravikmikroskoopia ja profiilomeetria, ellipsomeetria, spektrofotomeetria jt. Erinevatel meetoditel on oma eelised ja puudused [3]. Üks tänapäeval laialt levinud meetod, mis võimaldab lokaalselt ja kvantitatiivselt analüüsida õhukeste kilede koostist ja paksust, on elektronsond mikroanalüüsi meetod [4]. Selle meetodi kasutamine heade dielektriliste omadustega kilede korral, mis asuvad juhtivatel või isoleerivatel alustel, on keeruline probleem. Põhjuseks on uurimisobjekti laadumine analüüsi ajal. Sageli püütakse seda vältida objekti pinna katmisega elektrit juhtiva õhukese kihiga, näiteks metallide või sõelkiledega, mis analüüsi ajal maandatakse [5]. Viimasel ajal on tehtud tõsiseid pingutusi madalpinge skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) kasutamiseks dielektrikute elektronsond mikroanalüüsi jaoks objekt pinda eelnevalt katmata [6,7]. Vaatamata sellele, on probleem ikka olemas, eriti kvantitatiivse analüüsi osas, kuna sageli tekib kiiritatud ruumalas tugev elektriväli, mis omakorda muudab primaarelektronide hajumist ning nende energiat, halvimal juhul võib aga toimuda fokuseeritud elektronsondi kallutamine või "hüplemine" analüüsi ajal.

Kirjanduses leidub praegu suhteliselt vähe töid, mis käsitlevad nimetatud probleeme [8-11].

Antud töös analüüsiti elektronsond mikroanalüüsi meetodiga HfO_2 ja Al_2O_3 ning võrdluseks Ta_2O_5 ja TiO_2 kilesid, mis olid kasvatatud temperatuuride vahemikus 225-940⁰C aatomkihtsadestamise meetodiga gaasifaasist. Kiled kasvatati nii juhtivatele räni (Si), kui ka isoleerivatele kvartsalustele (SiO_2). Töö eesmärgiks oli uurida võimalusi ülalootletud isoleerivate õhukeste kilede elementkoostise ja massipaksuse üheaegseks määramiseks kvantitatiivse elektronsond mikroanalüüsi meetodiga, kasutades õhukeste kilede analüüsi programm STRATAGEM.

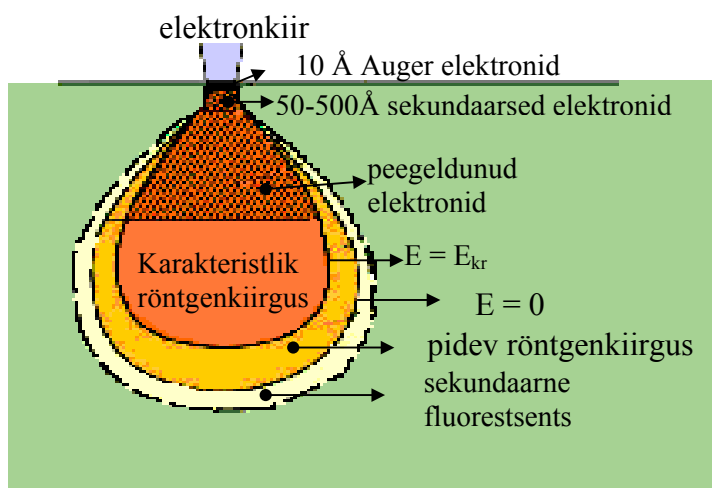
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1. KVANTITATIIVSE ANALÜÜSI FÜÜSIKALISED ALUSED

1.1.1. Elektronide vastasmõju pommitatava märklauaga (uurimisobjektiga)

Kiirendatud elektronide põrkumisel märklaua atomitega toimub rida juhuslikke elastseid ja mitteelastseid põrkeid, mille tagajärjel primaarelektronid kas pidurduvad aines, st. kaotavad suurema osa oma energiast (termaliseeruvad) või jõuavad tagasi pinnale ja lahkuvad ainest.

Enamus primaarelektrone lõpetavad liikumise objekti sees pirni- või tilgakujulises ruumalas, mida nimetatakse ergastusruumiks. Selles ruumis toimubki kiirendatud elektronide ja märklaua atomite vastastikmõju ning elektromagneetilise kiirguse ja vabade elektronide tekitamine (*joonis 1.1*).



Joonis 1.1. Erinevate elektron – aine vastasmõjude ergastusruumide üldistatud skeem [12].

Kiirendatud elektroni ja märklaua aatomite suhteliselt raskete aatomituumade interakteerumisel tekivad tavaliselt elastsed vastasmõjud. Selles protsessis elektronide kineetiline energia oluliselt ei muutu, kuna primaarelektroni energia ($E_0 \leq 40$ keV), mida kasutatakse mikrosond analüüsis, on tunduvalt väiksem, kui energiatasemete laius aatomituumas (\sim MeV) ja seega nendevahelist energiavahetust ei saa toimuda. Sellise interakteerumise puhul toimub vaid primaarelektronide elastne hajumine aatomituumas väljas ning sellega kaasnev väike energia kaotus pideva kiirguse kvandi

genereerimiseks. Hajumisnurk, β , millega elektron energiaga E hajub avaldub seosega [11]:

$$\operatorname{ctg} \frac{\beta}{2} = \operatorname{const} \cdot \frac{E \cdot p}{Z}, \quad (1.1)$$

kus p on sihtimisparameeter, Z – aatomnumber. Valemist (1.1) näeme, et hajumisnurk suureneb sihtmärgi aatomnumbri suurenemisel ja väheneb elektronide algenergia kasvamisel. Elektroni hajumisnurk võib teoreetiliselt muutuda 0 kuni 180° , kuid tavaliselt on see vahemikus $5 - 10^\circ$. Primaarelektronide paljukordsete interaktsioonide tulemuseks märklaua aatomitega on, kas primaarsete elektronide suurem või väiksem hajumine aines, elektronide väljumine märklauast pommitatava pinna poolt, st. peegeldunud elektronide tekkimine või elektronide läbitungimine ainest [13]. Viimane realiseerub EPMA-s kasutatavate E_0 puhul vaid üliõhukeste objektide korral.

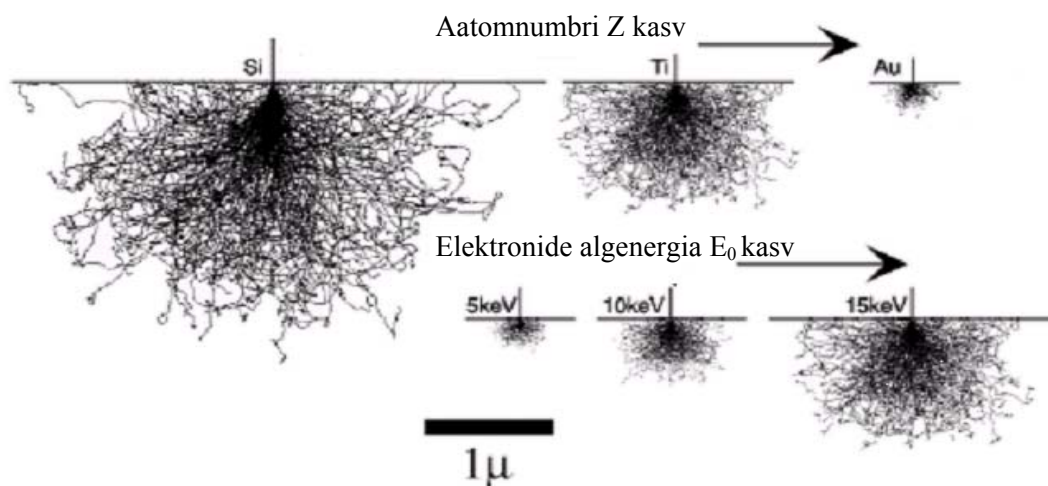
Mitteelastsed mõjud tekivad primaarelektronide ja märklaua aatomite elektronkatete elektronide vastasmõjul, millega kaasneb elektroni energia järk-järguline ülekanne märklaua ainele ja väikesed muutused elektronide trajektooride suunas, kuni elektron kaotab kogu oma kiirendusenergia ning termaliseerub. Suurem osa kokkupõrgetel kaotatud energiast läheb aine soojendamiseks, näiteks molekulide/kristallvõre võnkumiste ergastamiseks. Vaid väike osa energiast kulub uute produktide, nagu sekundaarsed- ning Auger- ja fotoelektronid, karakteristiklik ja pidev röntgenkiirgus, elektronlained (plasmonid) jm. genereerimisele [13, 14]. Kõik eelpool nimetatud produktid võivad olla signaalideks materjalide karakteriseerimise uurimisseadmetes, osa neist võivad leida kasutamist ka objekti koostise analüüsil.

Kuna mitteelastsetel hajumistel toimub elektroni energia vähenemine, on loomulik kujutada see energia muutus elektroni teepikkuse ja märklaua koostise (keskmise aatomnumbri) funktsioonina. Vaatamata sellele, et mitteelastne hajumine on diskreetne protsess, võime seda modelleerida pideva protsessina, kuna igal üksikul pörkel kaotab elektron enamikul juhtudel suhteliselt väikese osa oma energiast ning neid pörkeid on elektroni teekonnal aines suur hulk, st. elektroni energiakadu, $dE \ll E$. Kasutades osakese pideva energiakao ideed, tuletasid Bethe ja Ashkin järgmise seose [15]:

$$-\frac{dE}{d(\rho s)} = \frac{2\pi e^4 \cdot N \cdot Z}{E} \cdot \ln(1,166 \frac{E}{J}), \quad (1.2)$$

kus $-dE/d(\rho s)$ – elektronide pidurdusvõime, s.t. energiakaotus teepikkuse, ρs , kohta väljendatuna massipaksuse ühikutes, ρ – aine tihedus, N – aatomite arv ruumala ühikus, J – keskmine ionisatsiooni potentsiaal, mis väljendab keskmist energia vähenemist mitteelastsetel põrgetel.

Elektronide hajumist objektis modelleeritakse teoreetiliselt, kasutades Monte-Carlo simulatsiooni meetodi abil. Sealjuures on võimalik modelleerida üksiku elektroni kõikvõimalikke interaktsioone väga üksikasjalikult ja täpselt või kasutada arvutusaja kokkuhoiuks teatud lähendusi elektronide “keskmiste” interaktsioonide kohta. Kui üksikasjalikud mudelid võivad nõuda mõnekümne tuhande elektroni hajumisprotsesside modelleerimiseks kümneid tunde võimsate arvutite tööd [16], siis lihtsustatud mudelid annavad juba mõneminutilise arvutuse järel küllaltki adekvaatse pildi elektronide hajumisest etteantud konfiguratsiooni ja omadustega objektides [17, 18]. Leitud elektronide trajektorid saab esitada graafiliselt 2D kujutisena. Joonisel 1.2 on kujutatud selliste simulatsioonide tulemused. Jooniselt on näha, et elektronide ergastusruumi suurus ja läbitungimise sügavus vähenevad primaarelektronide energia vähenemisega ning märklaua aatomnumbri kasvamisega.

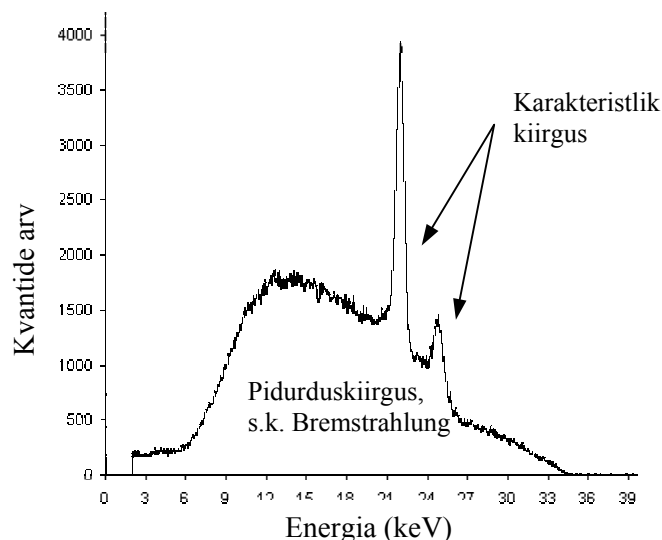


Joonis 1.2. Monte-Carlo simulatsiooni tulemused 250 elektroni hajumistrajektoride jaoks erinevates objektides konstantse energiaga $E_0 = 15$ keV (ülemine rida) ning Ti-objektis erinevate energiatega (alumine rida) [19].

Teades hajunud elektronide ruumilist jaotust aines nende energia funktsioonina, saab leida genereeritud röntgenkiirguse jaotuse aines, mis on tähtis kvantitatiivse analüüsi jaoks. Viimases kasutatakse eksperimentaalsete tulemuste korrigeerimiseks parandeid. Järgnevalt vaatleme röntgenkiirguse tekkimist objektis, selles hajunud kiirendatud elektronide poolt [13].

1.1.2. Röntgenkiirguse genereerimine

Röntgenkiirgus tekib aine pommitamisel suure energiaga (100eV – 100 keV) elektronidega. Tüüpilises röntgenspektris eristatakse kahte osa: pidevat spektrit, ehk fooni ja joonspektrit ehk karakteristlikku kiirgust (vt. joonis 1.3).



Joonis 1.3. Tüüpiline röntgenspekter: Ag K-seeria [20].

Pidev spekter tekib elektronide pidurdumisel aatomituuma lähedal. Elektrodünaamikast on teada, et elektronid liiguvad aatomituumade väljas hüperboolseid trajektoore mööda, mis pole kvanditud. Seetõttu ka elektronide energia muutub (väheneb) pidevalt, s.t. mittekvanditult [21].

Röntgenkiirguse lainepikkust, λ , ja röntgenkvandi energiat, E , seob valem:

$$\lambda = \frac{hc}{eE}, \quad (1.3)$$

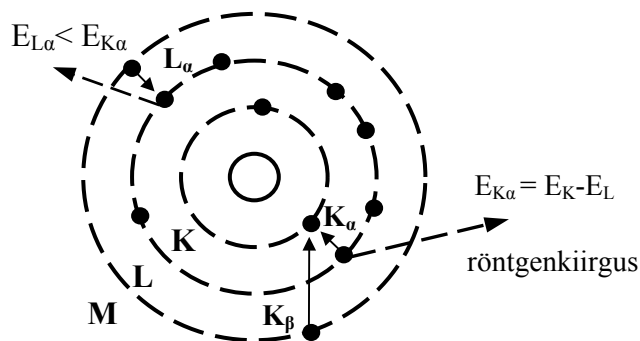
kus h – Planki konstant, c – valguse kiirus, e – elektroni laeng.

Spektri lühilaineline piir, λ_0 , vastab elektroni täielikule pidurdumisele, mille puhul kogu elektroni algenergia, E_0 , muundub röntgenkvandi energiaks. Pideva spektri intensiivsus suureneb märklaua aatomnumbri, kiirendava pinge ja sondi voolu suurenemisel. Kindla lainepikkuse jaoks saab pideva spektri intensiivsuse, I_λ , leida Kramersi võrrandist [14]:

$$I_\lambda \sim i_0 \bar{Z} \left(\frac{\lambda}{\lambda_0 - 1} \right) \sim i \bar{Z} (E_0 - E) / E, \quad (1.4)$$

kus i_0 – sondi vool, \bar{Z} – objekti keskmine aatomnumber ja E – energia, mis vastab pideva röntgenkiirguse lainepikkusele λ (valem 1.3). Pidev kiirgus ei kanna kasulikku informatsiooni mikroanalüüsi jaoks. Vastupidi, ta seab piiri kontsentratsioonide määramise tundlikkusele, tekitades karakteristlike joonte alla pideva fooni.

Kvantitatiivse analüüsi jaoks pakub huvi eelkõige karakteristlik röntgenkiirgus, mis tekib juhul, kui suure kineetilise energiaga elektron lööb märklaua aatomi mõnest sisekattest välja elektroni ja selle vakantsi täidab elektron mõnelt kõrgemalt tasemelt. Elektroni üleminekul kõrgema energiaga kattelt madalama energiaga olekusse vabaneb täpselt energiatasemete vahele vastav energiahulk karakteristliku röntgenkiirguse kvandi näol. Seega röntgenspektri joonte asukohad energiateljel on unikaalsed ja iseloomustavad antud aatomit üheselt. Seepärast nimetatakse tihti karakteristlikke röntgenjooni ka analüütilisteks joonteks. Joonisel 1.4 on toodud karakteristlike joonte tekkimist seletav skeem. Näiteks, kui K-kihist väljalöödud elektron asendatakse L-kihi elektroniga, siis tekivad nn. K_α – seeria spektrijooned, kui vakants täidetakse M-kihi elektroniga, siis saadakse K_β – seeria spektrijooned.

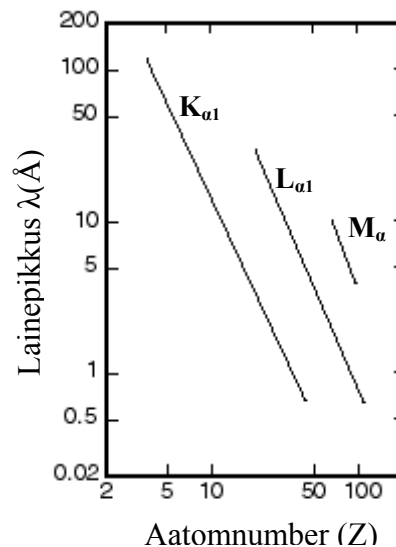


Joonis 1.4. Elektronide üleminekud ja karakteristliku röntgenkiirguse tekkimine [19].

Karakteristliku röntgenkiirguse lainepikkuse sõltuvust elemendi aatomnumbrist kirjeldab Moosley seadus [14]:

$$\lambda = \frac{K}{(Z - \sigma)}, \quad (1.5)$$

kus K on konstant, mis sõltub joonte seeriast, σ – ekraaneringkonstant (vt. *joonis 1.5*).



Joonis 1.5. Moosley sõltuvus λ ja Z vahel karakteristliku röntgenkiirguse spektrijoonte $K_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 1}$ ja M_{α} seeriaste jaoks [12].

Elektronsond mikroanalüüsi läbiviimiseks valitakse tavaliselt mõõtmiseks K_{α} jooned kerge ja keskmiste elementide korral, aatomnumbritega Be-st ($Z = 4$) kuni Ge –ni ($Z = 32$), L_{α} – jooned aga raskemate elementide analüüsiks [14]. See, millist antud elemendi röntgenjoont valida analüütiliseks jooneks, sõltub paljudest asjaoludest, nagu joone intensiivsus, kui kiirendav pinge on ette antud, võimalikud kattumised teiste joontega, võimalus mõõta mitut elementi korraga, kui mõõtesüsteem on varustatud mitme lainedispersiivse spektromeetriga jne.

Selleks, et elektron sisekattest välja lüüa, peab pommitaval elektronil olema energia, mis on suurem aatomi vastava elektronkatte ioniseerimiseks vajalikust energiast. Seda energiat nimetatakse kriitiliseks ergastusenergiaks, E_{kr} . Ionisatsioonide arv, mida üks primaarelektron energiaga E_0 tekitab teatud kindla elemendi aatomites nivool i , kuni tema energia vähenemiseni $E < E_{kr}$, on võrdne [15]:

$$n_i = N \int_{E_0}^{E_{i,kr}} \frac{Q_i}{-(dE/d\rho s)} dE, \quad (1.6)$$

kus N – on aatomite arv ruumala ühikus: $N = c(N_0\rho / A)$, kus c on antud elemendi massiosa, N_0 – on Avogadro arv, ρ – on aine tihedus ja A – aatommass, Q_i – i -nda nivoo ionisatsiooni ristlõige elektronidele energiaga E . Antud käsitluses vaadeldakse elektronide energiakaotust pideva funktsioonina läbitud vahemikus s (vt. valem 1.2).

Objektis genereeritud karakteristliku kiirguse intensiivsuse saab leida valemist [14]:

$$I = i_0 \cdot c \cdot \omega_i \cdot R \cdot n_i, \quad (1.7)$$

kus ω_i – i -nda nivoo fluorestsentsi saagis, R – elektronide tagasipeegeldumist arvestav faktor.

Kuna mikroanalüüsis registreeritakse objektist detektori suunas väljunud röntgenkiirgust, peab vaatlema ka kiirguse neeldumisprotsesse objektis. Röntgenkiirguse neeldumine aines on tingitud kahest efektist: esiteks, fotoelektrilisest neeldumisest, mis tekitab sekundaarse fluorestsentskiirguse, Auger- ja/või fotoelektronide genereerimise (iseloomustab fotoelektriline neeldumistegur τ) ja teiseks, Komptoni hajumisest, mille tagajärjel footonite suund muutub ja energia väheneb (iseloomustab Komptoni hajumistegur σ). Kogu neeldumisprotsessi iseloomustab ühine neeldumistegur: $\mu = \tau + \sigma$. Praktikas kasutatakse massineeldumistegureid μ/ρ , mis on elementsetele adsorberitele tabuleeritud karakteristlike kiirguste kaupa [13].

Mitmekomponendiliste ainete korral arvutatakse üldine massineeldumistegur komponentide massineeldumistegurite abil:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum c_i \cdot \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i,$$

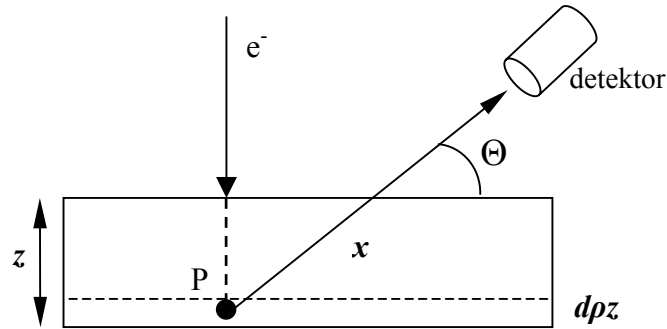
kus c_i on i -nda komponendi massiosa, $(\mu/\rho)_i$ on i -nda komponendi massineeldumistegur, mis tavaliselt antakse ühikutes [cm^2/g] [13].

Objektis neeldunud röntgenkiirguse osa leidmiseks peab arvestama röntgenkiirguse intensiivsuse ruumilist jaotust märklaua sees. See on eelkõige määratud sondi elektronide hajumisprotsessiga objektis, mis, nagu ülalpool käsitlesime, tekitab teatud kindla elektronide tiheduse- ja energiajaotusega ergastusruumi. Nagu elektronide hajumisprotsessid on juhuslikud, on seda ka röntgenkvantide neeldumisprotsessid, mis seeläbi modifitseerivad ergastusruumis genereeritud kiirguse ruumilist jaotust [13].

Jättes kõrvale võimaliku röntgenkiirguse difraktsiooni monokristallilistes objektides, saab röntgenkiirguse intensiivsuse nõrgenemist objektist spektromeetrite suunas väljumisel esitada kujul [15]:

$$I = I_0 \exp\{-(\mu/\rho)\rho x\}, \quad (1.8)$$

kus I_0 – on punktis P genereeritud kiirguse intensiivsus, x - röntgenkiirguse teepikkus märklaua aines, mis on joonise (1.6) järgi võimalik üles kirjutada kujul $z \operatorname{cosec} \Theta$, kus Θ – röntgenkiirguse detekteerimise nurk.



Joonis 1.6. Skeem röntgenkiirguse objektisisese neeldumise arvessevõtmiseks [15].

Võttes arvesse, et sügavusel z elementaarkihis $d(\rho z)$ genereeritud röntgenkiirguse intensiivsus on $\varphi(\rho z)d\rho z$, kus $\varphi(\rho z)$ on röntgenkiirguse genereerimise sügavusjaotus massipaksuse esituses, saame objektist väljunud kiirguse intensiivsuse avaldada järgneva valemiga:

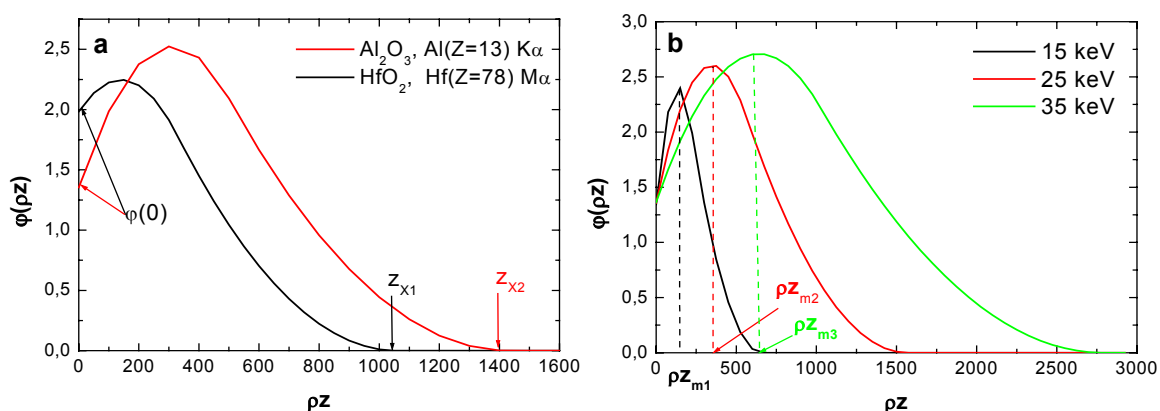
$$I_{\Theta} = \int_0^{\infty} \varphi(\rho z) \exp(-\mu/\rho \cdot \rho z \cdot \operatorname{cosec}(\Theta)) d(\rho z), \quad (1.9)$$

Pidades silmas, et objektis genereeritud röntgenkiirguse intensiivsus võrdub $I_0 = \int_0^{\infty} \varphi(\rho z) d\rho z$, saab neeldumisteguri $f(\chi)$, mis väljendab emiteeritud ja genereeritud kiirguste intensiivsuste suhet, avaldada järgmiselt [11]:

$$f(\chi) = I_{\Theta} / I_0 = \int_0^{\infty} \varphi(\rho z) \exp(-\chi \cdot \rho z) d\rho z / \int_0^{\infty} \varphi(\rho z) d\rho z, \quad (1.10)$$

kus $\chi = (\mu/\rho) \operatorname{cosec}(\Theta)$ - on funktsioon, mis arvestab objektist väljuva kvandi teepikkuse sõltuvust kiirguse väljumisnurgast.

Sügavusjaotuse kõverad, mis esitavad aines genereeritud röntgenkiirguse intensiivsuse sõltuvust massipaksusest, on määratud peidetud kihi meetodil paljude erinevate metallide ja binaarsete ühendite struktuuride jaoks. Nende mõõtmiste alusel on leitud empiriilised seosed antud funktsiooni leidmiseks kindla E_0 ja koostisega objekti korral. Neid kõveraid nimetatakse fii-roo-zed kõverateks. Joonisel 1.7 on toodud nende kõverate näideid: a) kõveraid, mis on määratud 20 keV jaoks erinevates maatriksites, b) erineva primaarelektronide energiaga.



Joonis 1.7. PAP mudeliga arvutatud $\phi(\rho z)$ kõverad, (a) erinevates oksiidides, $E_0=20\text{keV}$; (b) Al_2O_3 -kiles, $E_0=15, 25$ ja 35keV .

Nende kõverate analüüs annab võimalust teha järgmisi järeldusi: mida suurem on märklaua elemendi aatomnumber, seda suurem objekti pinnal genereeritud kiirguse intensiivsust $\phi(0)$ ja väiksem kiirguse genereerimise sügavus ($z_{x1} < z_{x2}$), mida suurem on primaarelektronide energia, seda sügavamal genereeritakse röntgenkiirguse intensiivsuse maksimum ($\rho z_{m1} < \rho z_{m2} < \rho z_{m3}$) ning seda suurem on genereeritud kiirguse intensiivsus [13].

Karakteristliku röntgenkiirguse intensiivsus võib suureneda sekundaarse fluorestsentskiirguse genereerimise tõttu, mis tekib, kui objektis neeldunud röntgenkvant genereerib uue (madalama energiaga) karakteristliku kiirguse röntgenkvandi. Sekundaarset fluorestsentskiirgust võib tekitada ka pidev röntgenkiirgus, mis võib mõne objekti analüüsis osutada oluliseks, eriti siis, kui kasutatakse kõrgemate energiatega primaarelektrone. Uuritavas objektis ja etalonis genereeritud sekundaarse fluorestsentskiirguse suure erinevuse korral, võib selle kiirguse mitteamestamine põhjustada analüüside olulisi süstemaatilisi vigu [22].

1.2. KVANTITATIIVSE ANALÜÜSI MEETODID

Kvantitatiivse mikroanalüüsi korral määratakse eksperimentaalselt analüüsitava elemendi analüütilise röntgenjoone intensiivsus objektis, I_i , ja teadaoleva koostisega standardis, $I_{i,st}$, mille suhe annab antud elemendi suhtelise intensiivsuse, k_i . Esimeses lähenduses, mille pakkus välja meetodi rajaja R.Castaing, on k_i võrdne analüüsitava i -nda elemendi massiosaga uuritavas aines:

$$c_i = k_i = \frac{I_i}{I_{i,st}}. \quad (1.11)$$

Standardiks võivad olla nii puhas element kui ka ühendid, mis sisaldavad antud elemendi kindlas, mõõdetavas koguses.

Täpsem analüüs aga näitas, et ülaltoodud seos ei ole kaugeltki täpne, andes märgatavaid süstemaatilisi vigu kontsentratsioonide määramisel. Seose korrigeerimiseks tuleb sisse viia parandid, mis arvestavad erinevusi röntgenkiirguse genereerimisel, neeldumisel ja fluorestsentskiirguse genereerimisel uuritavas objektis ja standardis.

Erinevad kvantitatiivse analüüsi arvutusprotseduurid püüavad leida võimalikult universaalseid ja vastuvõetava täpsusega parandeid seose (1.11) korrigeerimiseks [23].

1.2.1. ZAF-mudel

Üheks enamkasutatavaks, eriti röntgenmikroanalüüsi meetodi arengu algperioodil, on olnud ZAF-parandite mudel [24]. Antud mudel vaatleb röntgenkiirguse genereerimisprotsessi (sõltub objekti keskmisest aatomnumbrist, Z), kiirguse neeldumist (inglise keeles Absorption) ainst väljumisel ja fluorestsentskiirguse (inglise keeles Fluorescence radiation) genereerimist suhteliselt iseseisvate protsessidena ning püüab arvestada nende protsesside erinevust uuritavas objektis ja standardis. Mudel töötab multiplikatiivsete parandite abil [24]:

$$c_i = k_Z k_A k_F (c_j) k_i, \quad (1.12)$$

kus j tähistab kõiki objektis leiduvaid elemente, k.a. i -ndat ja k_Z , k_A , k_F on vastavalt, aatomnumbri, neeldumise ja fluorestsentsi parandid.

Parandite leidmise teeb keeruliseks asjaolu, et nad sõltuvad objekti (nii uuritava, kui standardi) maatriksist, st. objekti kõikide elementide massiosadest, mis analüüsitava

objekti jaoks pole reeglina teada. Seepärast kasutatakse arvutustes iteratsioonmeetodit, mille esimese lähendina kasutatakse seoseid $c_i = k_i$.

Alalõigus 1.1.2 on tehtud ülevaade kiirete elektronide hajumisest ja neeldumisest pommitatavas objektis, seepärast piirdume järgnevas parandite käsitluses vaid üldiste põhimõtete ja seoste esitamisega.

Aatomnumbriparand kirjeldab elektronide hajumist objektis ja nende poolt karakteristliku röntgenkiirguse genereerimist. Arvestades, et elektronide mitteelastne hajumine ja sisekatte ionisatsioon sõltuvad objekti koostiselementide aatomnumbrist, on Z üks peamisi parameetreid antud parandi arvutamisel:

$$k_Z = f(c_i, E_0, E_{kr}, Z, A, Q, J). \quad (1.13)$$

Karakteristliku röntgenkiirguse neeldumist arvestab neeldumisparand:

$$k_A = f(c_i, E_0, E_{kr}, Z, A, \mu / \rho, \Theta). \quad (1.14)$$

Mõõdetava kiirguse intensiivsuse suurenemist sekundaarse fluorestsenskiirguse poolt (genereeritud karakteristliku või pideva kiirguse poolt) arvestab fluorestsentsparand:

$$k_F = f(c_i, E_0, E_{kr}, Z, A, \mu / \rho, \Theta, r, P, w), \quad (1.15)$$

kus r – neeldumisteguri väärtuse hüpe neeldumisserval, P – tegur, mis sõltub genereeriva ja genereeritava joone seeriast ja näitab antud analüütilise joone osakaalu seerias, võrdues antud analüütilise joone aluse pinna ja kogu seeria spektri aluse pinna suhtega. Pideva kiirguse fluorestsentsi arvutamisel, tuleb arvestada eraldi kõigi energetiliste intervallidega, mis on määratud neeldumisäärttega [15].

Seoste (1.13-15) arvutamiseks kasutatakse mitmeid lähendusi ja poolempiirilisi seoseid. Sellele vaatamata annab ZAF – parandite kasutamine suhtelist häid tulemusi (analüüsi täpsuse mõttes) keskmise aatomnumbriga elemente (ülemiku-metallid) sisaldavate objektide analüüsil. Seda eriti siis, kui õnnestub valida sellised standardid, mis oluliselt ei erine analüüsitavast objektist aine keskmise aatomnumbri ja põhiliste koostiselementide poolest. Vastasel juhul ja eriti pikemalainelise kiirguse kasutamisel (kergete elementide K-seeria, keskmiste elementide L-seeria ja raskemate elementide M-seeria) on sobivam kasutada $\phi(\rho z)$ – funktsioonil põhinevaid mudeleid, mida käsitleme järgnevas osas.

1.2.2. Graafilised meetodid – $\varphi(\rho z)$ mudelid

Graafilised meetodid baseeruvad röntgenkiirguse intensiivsuse jaotusfunktsiooni $\varphi(\rho z)$ määramisel, mitte sõltumatute parandite arvutusel nagu seda tehakse ZAF mudelis. Seega on antud mudelites kõige tähtsam leida võimalikult täpne, eksperimentaalsete andmetega kooskõlas olev $\varphi(\rho z)$ – funktsioon, nii genereeritud kui emiteeritud kiirgusele, sealjuures laias röntgenkiirguse energiatega vahemikus (100eV – 10keV) ja laias elektronide primaarenergiatega vahemikus (1 - 40keV).

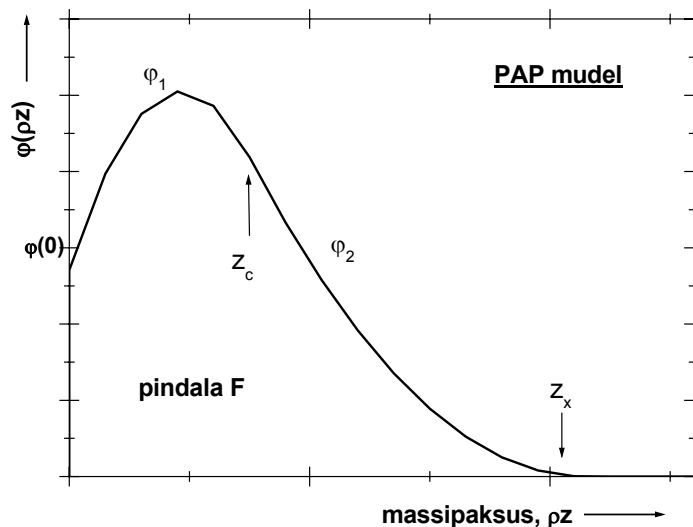
Ajalooliselt on pakutud mitmeid erinevaid $\varphi(\rho z)$ mudeleid : Philibert ilmutas esimesena algebralise valemi antud jaotusfunktsiooni leidmiseks (1963), Bishop pakkus välja nelinurkse mudeli (1974) [23], Love ja Scott - modifitseeritud nelinurkse mudeli [24], Packwood ja Brown - modifitseeritud Gaussi-funktsioonil baseeruva mudeli [25]. Kahjuks need lähendused ei andnud häid kvantitatiivseid tulemusi pikalaineliste analüütiliste joonte kasutamisel, eelkõige kergete elementide nagu ^5B , ^6C , ^7N , ^8O jt. analüüsil [26].

PAP mudeli töötasid välja Prantsusmaa teadlased Pouchou ja Pichoir, aastatel 1985 – 1991. Antud mudelis võetakse arvesse, analoogiliselt ZAF – mudeliga, aatomnumbrist sõltuvad protsessid, nagu elektronide tagasipeegeldumise faktor, elektronide pidev pidurdusprotsess, efektiivsed ionisatsioonid ristlõiked jne. Sealjuures kasutasid autorid esmakordselt nende protsesside mudelite optimeerimiseks jaotusfunktsiooni alust pindala, mis on proportsionaalne ionisatsioonide arvuga n_i (valem 1.6). See võimaldas tunduvalt parandada aatomnumbri parandi täpsust, eriti madalaenergeetilises osas [27].

Jaotusfunktsioon on selles meetodis kirjeldatud kahe ühendatud parabooliga, neist üks, pinnalähedane, on kumer ja teine, objekti sügavusse minev on nõgus. Paraboolid on sujuvalt ühendatud sügavusel ρz_c :

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= A_1 \cdot (\rho z - z_m)^2 + B_1 & 0 \leq \rho z \leq \rho z_c; \\ \varphi_2 &= A_2 \cdot (\rho z - z_x)^2 & \rho z_c \leq \rho z \leq \rho z_x.\end{aligned}$$

Paraboolid määratakse järgnevate parameetritega: pinna ionisatsiooniga, $\varphi(0)$; ioniseerimise maksimaalse sügavusega, ρz_x , jaotusfunktsiooni maksimumi kohaga ρz_m ning integraali F suurusega, mis on pindala kõvera $\varphi(\rho z)$ ja x-telje vahel, sealjuures kõverate sileda ühendamise tingimusteks on: $\varphi_1(\rho z_c) = \varphi_2(\rho z_c)$, ning $\varphi_1'(\rho z_c) = \varphi_2'(\rho z_c)$ (joonis 1.8).



Joonis 1.8. Funktsiooni $\varphi(\rho z)$ skemaatiline esitamine kahe ühendatud parabooli abil PAP mudelis [27].

PAP arvutused viiakse läbi kahes etapis:

- Arvutatakse jaotuse funktsiooni aluse pindala, mis on põhimõtteliselt ekvivalentne aatomnumbri parandiga.
- Arvutatakse genereeritud röntgenkiirguse intensiivsuse jaotuse funktsiooni $\varphi(\rho z)$ alusel, mis on määratud selle jaotusfunktsiooni aluse pindala suuruse ning kuju parameetritega, mis on sobitatud teatud matemaatilistele esituste jaoks [27].

XPP on mõnevõrra lihtsustatud PAP mudel, mis töötati Pouchou' ja Pichoir'i poolt välja 90–ndate aastate alguses. Selles mudelis esitatakse $\varphi(\rho z)$ funktsiooni kõver omavahel ühendatud kahe eksponentsiaalse funktsiooni lineaarse kombinatsiooniga:

$$\varphi(\rho z) = A \cdot \exp(-\alpha \cdot \rho z) + [B \cdot \rho z + \varphi(0) - A] \cdot \exp(-\beta \cdot \rho z),$$

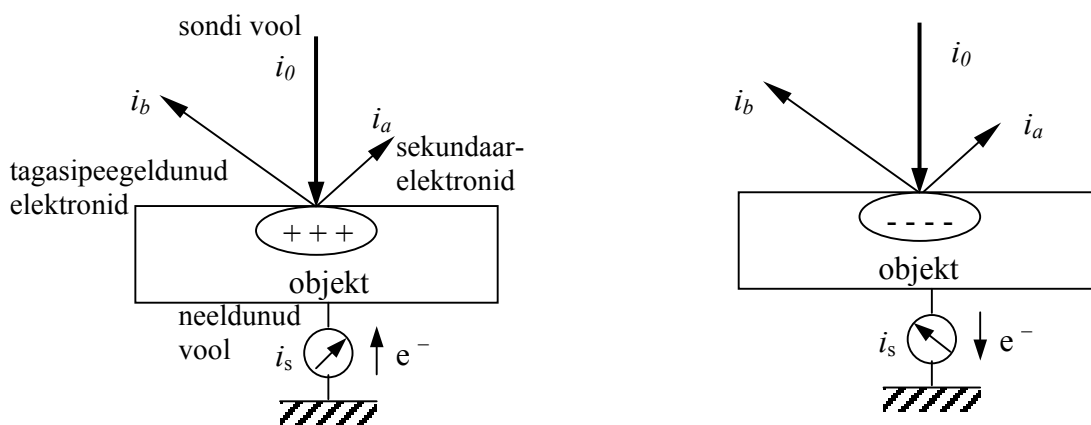
kus koeffitsiendid A , B , α , β ja $\varphi(0)$ on määratud samade põhiparameetritega nagu PAP – mudelis. Siinjuures võimaldab XPP – mudel analüüsida kaldu asuvaid objekte [26,28,29].

Bastin ja Heijligers kasutavad oma parandite mudelis PAP – mudelile sarnast ülesehitust, selle erinevusega, et jaotusfunktsiooni leitakse siin kahe ühendatud Gaussi–funktsiooni abil [29-31]. Sellel mudelil baseeruv programm PROZA annab PAP mudeliga väga lähedasi tulemusi [3].

1.3. DIELEKTRIKUTE ELEKTRON-SOND MIKROANALÜÜS

Suur osa materjalidest, mis pakuvad huvi uurimiseks, on dielektrikud (mineraalid, keraamika, polümeerid, bioloogilised objektid jne.). Lisaks võivad paljud keemiliselt aktiivsed metallid ja pooljuhid minetada pinnakihi elektrijuhtivuse, sest oksüdeeruvad kergesti õhu käes ja kattuvad mittejuhtiva oksiidi kihiga (näit. Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 jt.), mille paksus võib varieeruda mõnest nanomeetrist kuni mitmete mikromeetriteni.

Elektrit mittejuhtivate objektide uurimine mikroanalüüsi meetoditega, nagu elektronsond mikroanalüüs, Auger- ja fotoelektron spektroskoopia on raskendatud objektide laadumise tõttu: dielektriku pinna pommitamisel sondi elektronidega, võib osa elektrone lokaliseeruda lõksudes ning pommitatud koha ümber tekib lokaalne positiivne või negatiivne elektriline potentsiaal, sõltuvalt primaarelektronide energiast ja sondi voolust ning objekti pinna ja aine omadustest [11]. Neid nähtusi illustreerivad joonisel 1.9 toodud skeemid.



Joonis 1.9. Objekti laadumise näited (a) positiivne laadumine ja (b) negatiivne laadumine.

Siinjuures tuleb vaadelda nii objekti pinna potentsiaali, kui ka objekti sisemiste lokaalsete väljade mõju primaarelektronide energiamuutustele ja nende hajumisele objektis, sest objekti elektriline potentsiaal ei muuda mitte üksnes primaarelektronide energiat, vaid mõjutab tugevasti ka väikese energiaga sekundaarelektronide ja Auger- ning fotoelektronide väljundit, muutes samuti emisioonikihi paksust ja lateraalset ulatust. Sellega võivad kaasnedagi sekundaarse elektronide kui ka röntgenjoonte energeetilised nihked ja laienemised, eriti suurema lainepikkuse alas.

Laadumisefekti uurimiseks on välja arendatud hulk spetsiaalseid meetodeid [32, 33]. Elektrilised löksud, mis haaravad nii elektrone, kui auke, võivad olla tekitatud objekti enda defektide ja/või lokaalselt modifitseeritud struktuuri poolt (näit. legerimine, temperatuuriline töötlemine jms.). Samuti võib defekte ja nendega seotud elektrilisi lõkse genereerida sondi-elektronidega lokaalne pommitamine, mis võib halvimal juhul viia objekti osalise lagunemiseni [34].

Seetõttu on raske leida mingit üldist mudelit, mis võtaks arvesse laadumisefektid elektronsond mikroanalüüsi protsessis. Päril viimasel ajal on ilmunud mõned tööd, kus dielektrilise paksu objekti laadumist lokaalse elektronsondiga pommitamisel on püütud simuleerida Monte Carlo meetodi abil [11].

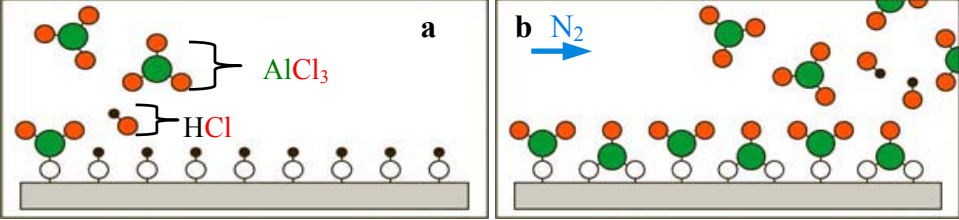
Selles töös püütakse ka eksperimentaalselt mõõta objekti laadumist, asetades selle spetsiaalsesse, isoleeritud mõõtekarpi ning mõõta nii objekti metalliseeritud kihi, kui ka objekti tagakülje vastas asuva isoleeritud kujutiselektroodi voolusid. See töö on aga algusjärgus ja pole jõudnud kihiliste objektide analüüsi uuringuteni.

On olemas vähemalt kolm võimalust laadumisefekti vähendamiseks kõrgvaakumiga SEM-ides: kattes dielektrik elektrit juhtiva (metall)kihiga, kasutada madalaid pingeid või kasutada madalaenergeetilist elektronide (ioonide) lisakahurit [9,35].

1.4. AATOMKIHTSADESTAMINE GAASI FAASIST

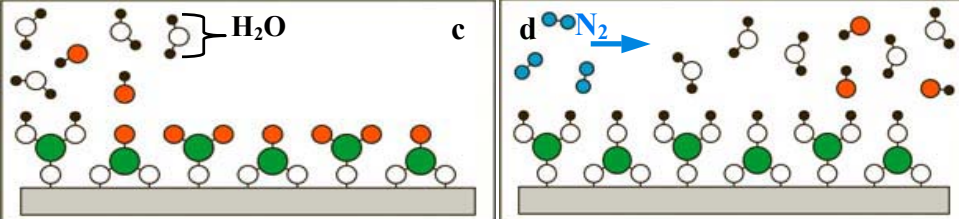
Tänapäeval kasutatakse laialdaselt õhukeste metalloksiidide kilede kasvatamiseks aatomkihtsadestamise meetodit. See meetod põhineb lähtainete iseküllastuval adsorptsioonil alusele või kasvava kile pinnale. Kuna adsorptsiooniprotsess võib küllastuda juba monomolekulaarse adsorbeerunud kihi tekkimise järel tahkisele pinnale, võimaldab selline meetod kasvatada kontrollitava paksusega väga õhuke siidid [36]. Metalloksiidide aatomkihtsadestamiseks kasutatakse sageli metallikloriidi ja veeauru järjestikuseid reaktsioone pinnakihi aatomite ja ühenditega. Vaatleme meetodi lihtsustatud skeemi õhukeste Al_2O_3 kilede kasvatamise näitel (joonisel 1.10):

1. Esimese sammuna viiakse metalli lähtaine AlCl_3 kontakti aluspinnaga (räni (Si) või kvarts (SiO_2)) **(a)**. Alumiiniumkloriidi molekulid adsorbeeruvad pinnale ning sõltuvalt temperatuurist moodustavad alusega kas nõrga või tugeva keemilise sideme. Reaktsiooni võib esitada kujul:

$$\text{SiOH}(t) + \text{AlCl}_3(g) \rightarrow (\text{SiO})\text{AlCl}_2(t) + \text{HCl}(g), \text{ kus } (t) - \text{ tahkis, } (g) - \text{ gaas.}$$


Järgneb, N_2 – gaasiga läbipesu, mille tsükli ajal eemaldatakse objekti pinnalt ja reaktsiooni kambri üleliigne alumiiniumkloriid ning lenduvad vaheproduktid **(b)**.

2. Vaheprodukt $(\text{SiO})\text{AlCl}_2$ reageerib vee auruga **(c)**:

$$2\text{H}_2\text{O}(g) + (\text{SiO})\text{AlCl}_2(t) \rightarrow (\text{SiO})\text{Al}(\text{OH})_2(t) + 2\text{HCl}(g)$$


Sellele järgneb jällegi objekti pinna ja kambri puhastamine üleliigsest veeaurust ja jääkproduktidest N_2 – gaasiga **(d)**. Need kaks reaktsiooni moodustavad tsükli, mida korratakse soovitud kile paksuse saavutamiseni.

Joonis 1.10. ALD meetodi lihtsustatud skeem [37].

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

2.1. UURITAVAD OBJEKTID

Käesolevas töös uuriti õhukesti metalloksiidi kilesid, mis olid kasvatatud J. Aariku rühma poolt, kasutades gaasifaasilist aatomkihtsadestamise meetodit. Kasvatamine toimus läbivoolu-tüüpi reaktoris [38]. Sadestamiseks suunati Si(100) (või amorfse kvartsi) alusele järjestikku metalli-kloriidi (HfCl_4 , AlCl_3 , TiCl_4 , TaCl_5) ja hapniku lähtaine (puhta vee (H_2O) aurud). Kandegaasina kasutati puhast N_2 gaasi (99,999%). Sellist tsüklit korrati seni, kuni saadi vajaliku paksusega kiled. Kilede kasvatamisel varieeriti tsüklite arvu vahemikus 500–5000. Kuna metalloksiidi kilede struktuur ja elektrijuhtivus sõltub kasvatustemperatuurist [29,39], valiti aluse temperatuur suures temperatuuride vahemikus (225 – 940°C).

Tabel 2.1. Uurimisobjektide kirjeldus

Objekti tähis	Struktuur	Kasvatustemperatuur, °C	Tsüklite arv	Lähtained	Kile paksus, nm	Kile kristallvõre struktuur
1 464	$\text{HfO}_2/\text{Si}(100)$	500	1800	$\text{HfCl}_4+\text{H}_2\text{O}$	~ 150	polükrist., (monokliine)
2 87	$\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$	300	3000	$\text{TiCl}_4+\text{H}_2\text{O}$	~200	polükrist., (anastaas)
3 955 - V	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$	500	2000	$\text{AlCl}_3+\text{H}_2\text{O}$	~ 102	amorfne
4 881 - I	$\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Si}(100)$	300	1000	$\text{TaCl}_5+\text{H}_2\text{O}$	~ 85	amorfne
5 623-x	$\text{HfO}_2/\text{Si}(100)$	600	500	HfI_4+O_2	~ 46	polükrist., (monokliine)
6 763 - V	$\text{HfO}_2/\text{Si}(100)$	225	1200	$\text{HfCl}_4+\text{H}_2\text{O}$	> 160	amorfne+tetrag.
7 763 - III	$\text{Cr}/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$	225	1200	$\text{HfCl}_4+\text{H}_2\text{O}$	~160	amorfne+tetrag.
8 967 - V	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$	500	1200	$\text{AlCl}_3+\text{H}_2\text{O}$	~ 60	amorfne
9 952 - V	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$	900	3000	$\text{AlCl}_3+\text{H}_2\text{O}$	~ 33	nanokrist.+ amorfne
10 1041 - V	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$	900	5000	$\text{AlCl}_3+\text{H}_2\text{O}$	~ 57	nanokrist.+ amorfne
11 450 - a	$\text{HfO}_2/\text{Si}(100)$	940	1800	$\text{HfCl}_4+\text{H}_2\text{O}$	~128	polükrist., (monokliine)
12 A081297	$\text{HfO}_2/\text{Si}(100)$	930	1800	$\text{HfCl}_4+\text{H}_2\text{O}$	~ 128	polükrist., (monokliine)
13 644	$\text{HfO}_2/\text{Si}(100)$	225	1500	$\text{HfCl}_4+\text{H}_2\text{O}$	~ 164	amorfne+tetrag.
14 763 - V	$\text{Cr}/\text{HfO}_2/\text{Si}(100)$	225	1200	$\text{HfCl}_4+\text{H}_2\text{O}$	~160	amorfne+tetrag.
15 94a-I	$\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$	100	3000	$\text{TiCl}_4+\text{H}_2\text{O}$	230	amorfne

Tabelis 2.1 on toodud uurimisobjektid, nende koostis, kasvatustemperatuur, tsükliite arv ja hinnanguline paksus, mis mõõdeti röntgenpeegelduse ja optilise spektroskoopia meetoditega, vastavalt H. Mändari ja J. Aariku või A. Kasikovi poolt.

HfO₂ - kiled

Varasemates töödes oli näidatud, et kiled, mis on kasvatatud temperatuuridel $T_G < 200^\circ\text{C}$ on amorfsed, 300°C juures tekib kiles polükristalliline faas, kui kilede paksus ületab 30nm. See kristalliline faas on monokliinne ja selle osakaal kasvab sadestustemperatuuri edasisel kasvul, kuni 600°C -ni. Veelgi kõrgematel kasvatustemperatuuridel amorfne faas praktiliselt kaob, ning kiled koosnevad valdavalt monokliinsetest kristalliitidest [38,40]. Kristallilisel kilel on dielektriline läbitavus suurem võrreldes amorfse struktuuriga. Samas on neil ka suurem lekkevool ja madalam läbilöögi pinge, kui amorfsetel kiledel [41].

Al₂O₃ - kiled

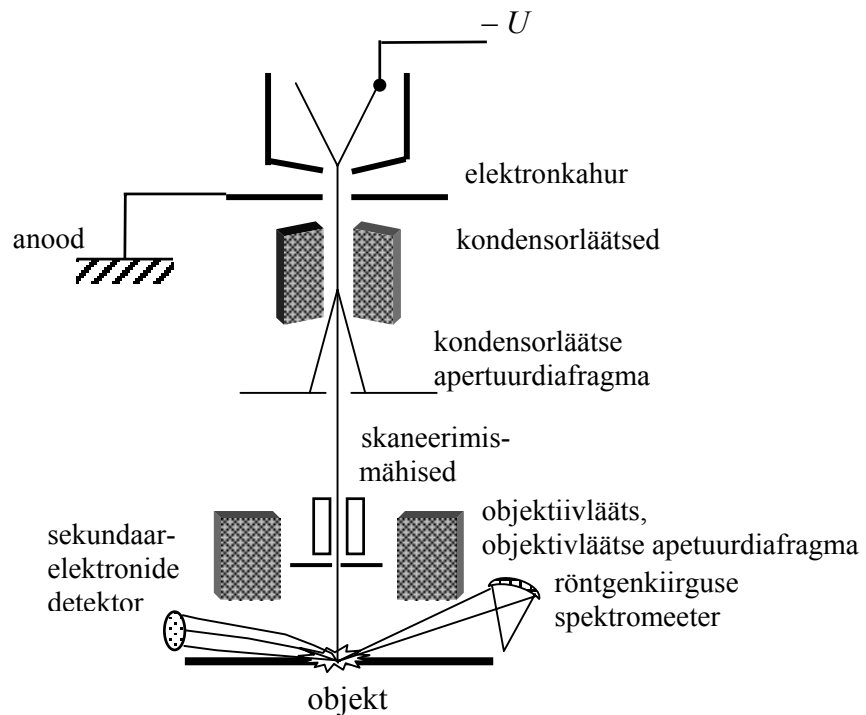
Vastavalt difraktsiooni ja TEM uuringutele on antud töös analüüsitud Al₂O₃ kiled amorfsed, kui kasvatustemperatuur on $T_G \leq 600^\circ\text{C}$. Kõrgematel temperatuuridel $T_G \geq 760^\circ\text{C}$, tekivad kiledes nanokristallilised suletised, mille osakaal suureneb tunduvalt sadestustemperatuuri tõstmisel 900°C – ni [42].

Lisaks uuriti ühte Si alustele sadestatud Ta₂O₅ – kilet kui suure aatomnumbriga metalli oksiidi, et võrrelda tulemusi HfO₂ kilede analüüsi tulemustega ja kergema metalli oksiidi, TiO₂ kilet, et võrrelda selle andmeid Al₂O₃ kilede analüüsi tulemustega.

2.2. APPARATUUR JA TARKVARA

Õhukeste metalloksiidide kilede analüüsiks kasutati elektronsond-röntgenmikroanalüsaatorit JSM 840A (JEOL), mis on varustatud kahe lainedispersiivse, e. kristallspektromeetritega (WDS) ja ühe energiadispersiivse (EDS) spektromeetriga (Noran).

EPMA ehitust kirjeldab joonis 2.1.



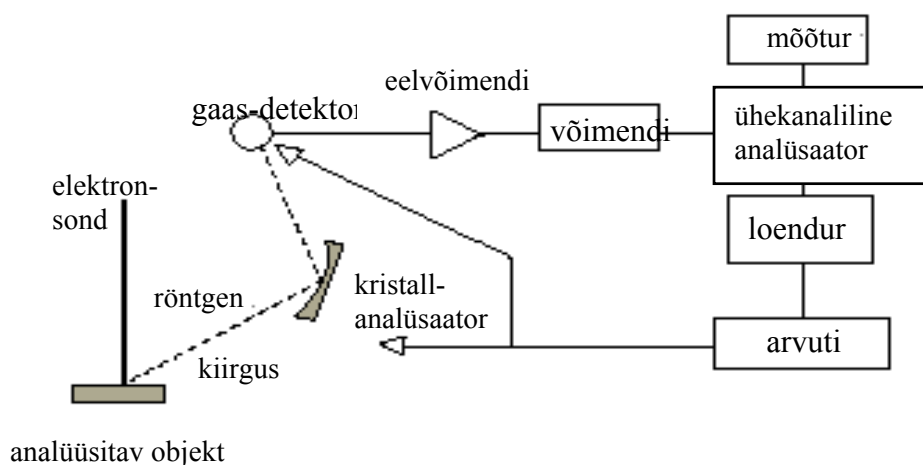
Joonis 2.1. Elektronsond mikroanalüsaatori põhimõtteskeem [12].

EPMA tööpõhimõte:

- Elektronkahur sisaldab hõõgkatoodi (tavaliselt V-kujuline 0,1mm diameetriga W-traat), mis kummutades emitteerib elektrone. Neid formeeritakse vaheelektroodi, kondensorläätsede ja avadega elektronkiireks ning lõpuks fokuseeritakse objektiivläätsesga objektile.
- Kolonnis on kõrge vaakum (10^{-6} torr), mis tagab katoodi pika eluea, ei põhjusta elektronide hajumist kolonnis, ega objektist väljunud pehme röntgenkiirguse neeldumist.
- Skaneerimismähiste abil rasterdatakse/positsioneeritakse fokuseeritud elektronsondi objekti pinnal.

- Objektist väljunud karakteristiklik röntgenkiirgus registreeritakse röntgenspektrometritega (WDS, EDS).

Karakteristliku röntgenkiirguse registreerimiseks kasutati põhiliselt lainedispersiivset spektrometrit, mis koosneb analüüsivast kristallist ehk difraaktorist ja peegeldunud kiirguse registreerijast, detektorist (joonisel 2.2). Signaali detektoriks on gaasiläbivoolu detektor, kus gaasina kasutatakse 90% Ar + 10% CH₄ segugaasi.



Joonis 2.2. Kristallspektrometri põhimõtteskeem [12].

Kristallspektrometri tööprintsip põhineb Bragg'i valemil. Difrageeriva võre osa täidavad erineva võreparameetriga monokristallid või sünteetilised kiled. Tabelis 2.2 on analüsaatorite kirjeldus, mida kasutati selle töö ekperimentides.

Tabel 2.2. Kristall-analüsaatorid [13].

Lühend	Nimetus	Keemiline valem	2d(Å)	Analüüsivad elemendid		
				Kα	Lα	Mα
LiF	<u>L</u> ithium <u>f</u> luoride	LiF	4,0267	Sc to Rb	Te to Np	-
PET	<u>P</u> enta <u>e</u> rythritol	C(CH ₂ OH) ₄	8,742	Si to Mn	Sr to Tb	Ta to U
TAP	<u>T</u> hallium <u>a</u> cid <u>p</u> hethalate	TIHC ₈ H ₄ O ₄	25,745	F to P	Mn to Nb	La to Hg

Analüüsitavate elementide analüütiliste röntgenjoonte intensiivsused objektides ja teadaoleva koostisega standardites mõõdeti erinevate energiatega juures. Elektronide kiirendav pinge valiti vahemikus 4,5 – 39 keV ja sondi vool vahemikus 10^{-9} - 10^{-8} A. Röntgenkvante koguti kuni 200s. Tulemused saadi keskmistades üle 5 korduva mõõtmise.

Kasutatud röntgenjooned, energiad, analüüsitavad kristallid ja etaloonid on toodud tabelis 2.3.

Tabel 2.3. EPMA läbiviimise parameetrit.

Element	Joon	Energia E_0, keV	Kristall	Etalon
Al	$K\alpha$	15 - 35	TAP	Al
Si	$K\alpha$	4,5 - 39	TAP	Si
Hf	$L\alpha$	15 – 39	LiF	Hf
	$M\alpha$	4,5 – 10		
Cr	$K\alpha$	6,0 – 39	LiF	Cr
Ta	$L\alpha$	15 – 35	LiF	Ta
Cl	$K\alpha$	15 – 30	PET	NaCl, KCl
Ti	$K\alpha$	15 – 35	PET	Ti

Objekti laadumisefekti kontrollimiseks kasutati energiadispersiivse spektromeetriga mõõdetud röntgenkiirguse spektreid, millel määrati fooni lühiainelise serva vastavus elektronide primaarenergiale.

Massipaksused ja kilede koostis arvutati programmiga Stratagem (SAMx), mis on autonoomselt Windows'i keskkonnas töötav arvutiprogramm. Programmis on võimalik kasutada nii PAP kui ka XPP mudelit. Arvutused viidi läbi PAP mudeli abil.

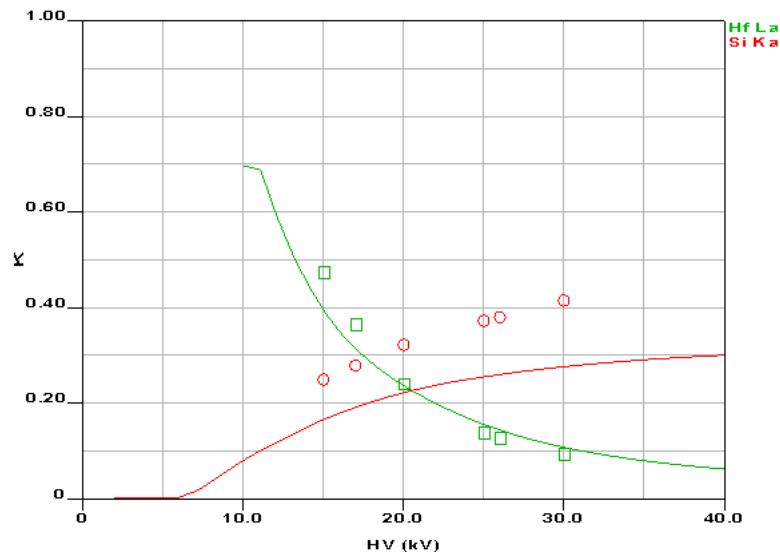
Programmis on kaks põhilist tööviisi: a) suhteliste intensiivsuste ja b) massipaksuste määramine [26]:

- $k \sim E_0$ kõverate graafiline tööviis, mis arvutab k -väärtused ja esitab neid graafiliselt sõltuvana kiirenduspingest, arvestades objekti kirjeldust (kilede massipaksus ja kilede ning aluse koostis). Seda tööviisi kasutati eksperimentaalsete ja arvutuslike k -väärtuste võrdlemiseks.
- Kile massipaksuse ja koostise samaaegse määramise tööviis - automaatne tööviis, kus kilede paksused ja koostised määratakse üheaegselt. Seda tööviisi kasutati kilede kontsentratsioonide ja paksuste määramiseks.

Casino – on arvutiprogramm, kus simuleeritakse Monte Carlo meetodiga elektronide trajektoore masiivsetes objektides ja õhukestes kiledes [43]. See kompleksne, elektronide üksikpõrkeid simuleeriv Monte Carlo programm loodi spetsiaalselt madalaenergeetiliste elektronimpude (0,1–30keV) interaktsioonide modelleerimiseks analüüsitavas maatriksis, nagu see toimub ka elektronsond mikroanalüüsis. Programm võimaldab leida genereeritud ja emiteerunud röntgenkiirguste intensiivsusi ning elektronide tagasipeegeldumise tegurit, aga ka mõlema produkti ruumiliste jaotuste projektsioone lateraalselt, objekti pinnal ja sügavuti, objekti sees. Programm töötab suhteliselt kiiresti. Nii on mõneminutilise arvutusajaga võimalik modellerida mitmekümne tuhande primaarelektroni trajektorid. Antud programm võimaldab valida mitme füüsikalise mudeli vahel ning tuua välja tulemused erinevate graafiliste esitustena ning ka arvvaartustena. Praegusel momendil ei võimalda antud programm võtta arvesse võimalikku laengute lõksustumist objektis, st. võtta arvesse objekti laadumist.

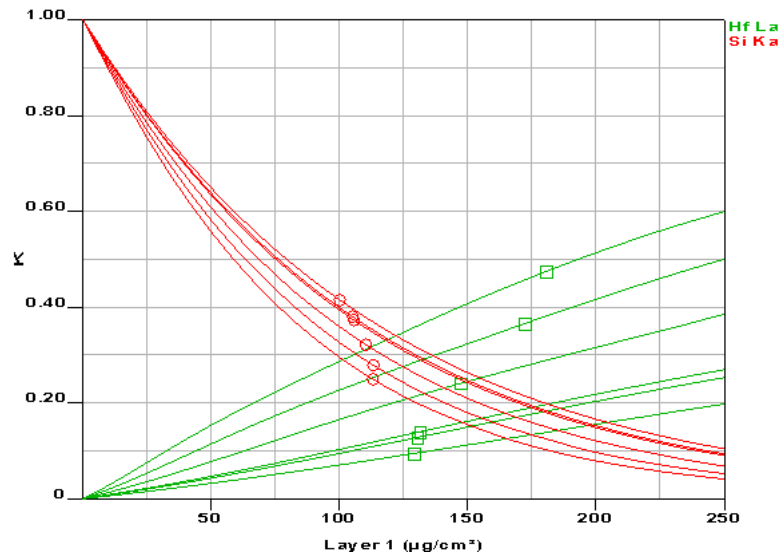
3. TULEMUSED JA ARUTELU

Antud töös mõõdeti EPMA abil real metalloksiidkiledel metall-elementi ja läbi kile väljunud Si(SiO₂)-aluses genereeritud rüni analüütiliste joonte suhtelised intensiivsused, et kasutada neid kilede koostise ja massipaksuste üheaegsel määramisel. Joonisel 3.1 toodud graafikul näeme HfO₂ kile (nr. 1 tabelis 2.1) eksperimendi andmeid võrrelduna programmi Stratagem poolt arvutatud seoste $k \sim k(E_0)$ kõveratega.



Joonis 3.1. HfO₂-kilel nr.1 eksperimentaalsete k_e -väärtuste (ruudud ja rõngad, vastavalt Hf L_α ja Si K_α kiirgustele) võrdlus programmi poolt arvutatud k_a väärtustega.

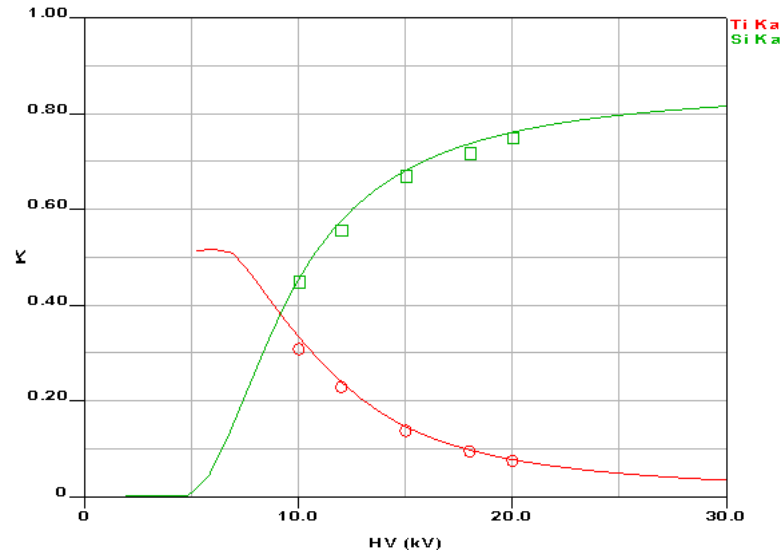
Jooniselt 3.1 on näha, et k_e väärtused on tunduvalt suuremad kui k_a Si K_α-kiirguse puhul ning tuntav mittekooskõla eksisteerib ka Hf L_α-kiirguse puhul. Samasugune efekt oli toodud ka töös [3]. Suuruste k_a arvutamiseks võetakse arvesse mõlema kiirguse eksperimentaalsed väärtused ning programm püüab leida antud kilestruktuuri parameetrite (kile koostis ja massipaksus) kooskõla. Nende andmete alusel arvutati kile massipaksus, mis on esitatud joonisel 3.2. Sellelt graafikult näeme, et arvutatud kile massipaksus t_m , väheneb E_0 suurenemisel, kui arvutused viia läbi kiles genereeritud Hf L_α kiirguse alusel ning vastupidine käik ilmneb aluses genereeritud Si K_α-kiirgust kasutades. On arusaadav, et tänu suurele massipaksuse varieerumisele (~1.7 korda), mis on otseselt seotud mõõdetud k_e -väärtuste seeria mittekooskõlaga PAP mudeliga, ei võimalda see mudel määrata kilede massipaksust rahuldava täpsusega.



Joonis. 3.2. HfO₂-kile nr. 1 massipaksuste sõltuvus k-väärtustest, mis on arvatud/mõõdetud kasutades erinevaid E₀-väärtusi ja analüütilisi jooni (tähistused samad, mis joonisel 3.1). Kasutatud E₀ väärtused olid 15, 17, 20, 25, 26 ja 30 keV, mis graafikul vastavad Hf L_α joonte, suunas ülalt alla ja Si K_α joonte suunas alt üles.

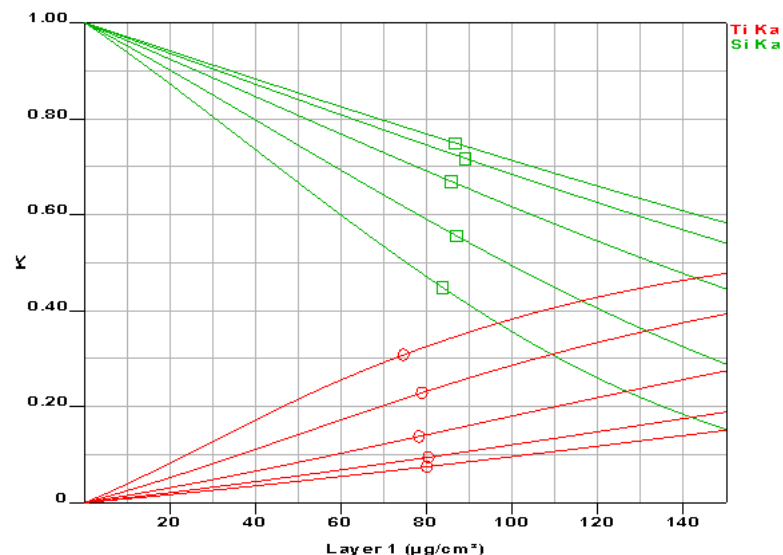
Kuna eksperimendi läbiviimise analüüs ei tuvastanud mingeid vigu või valearvestusi mikroanalüüside läbiviimisel, tekkisid ülalmainitud ebakõla seletamiseks järgnevad hüpoteesid: 1) arvutusmudel PAP ei tööta antud kilestruktuuri analüüsimisel piisavalt täpselt, kuna aluse- ja kilematerjali keskmised aatomnumbrid on väga erinevad, ($\bar{Z} = 14$ ja 62.3, vastavalt Si ja HfO₂ jaoks); 2) kile kristallilisus põhjustab elektronide kanalleerimist, mistõttu ei tööta homogeenet keskkonda eeldav PAP mudel; 3) kilematerjali head elektrilised isolaator-omadused tingivad kilede laadumise elektronsondi all analüüsi ajal, mis omakorda tingib primaarelektronide hajumise ja sekundaarsete elektronide genereerimise mehhanismide tugevad muutused. Loomulikult ei saa välistada loetletud efektide koeksisteerimist ja summaarse efekti võimendumist.

Esimese hüpoteesi kontrolliks analüüsiti TiO₂/Si struktuuri, mille kile oli kasvatatud 300⁰C juures. Vastavad $k \sim k(U)$ kõverad on toodud joonisel 3.3 ja $t_m \sim t_m(U)$ kõverad joonisel 3.4, kus U – sondi elektronide kiirenduspinge.



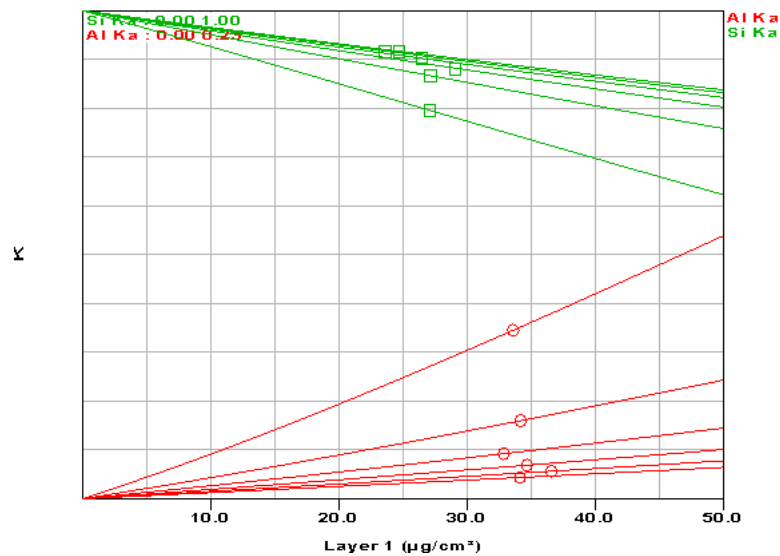
Joonis 3.3. TiO₂-kilel nr.2 eksperimentaalsete k_e -väärtuste (rõngad ja ruudud, tähistavad vastavalt Ti K_α- ja Si K_α-kiirgust) võrdlus programmi poolt arvutatud k_a väärtustega.

Jooniselt 3.3 on näha, et antud struktuuril mõõdetud k_e väärtused on palju paremini kooskõlas kasutatava PAP-mudeliga. Sama järelduse võib teha antud k_e komplekti abil arvutatud kile massipaksuste graafiku kohta (joonis 3.4). Selles struktuuris on kile-aluse üleminekul keskmise aatommassi hüpe 16.4-lt 14-le, seega tunduvalt väiksem, kui Hf-oksiidi kile korral.



Joonis 3.4. Kile nr. 2. massipaksuste sõltuvus analüüsil kasutatud kiirendavast pingest ja analüütilisest joonest (tähistused samad, mis joonisel 3.3). Kasutatud E_0 väärtused olid 10, 12, 15, 18 ja 20 keV, mis graafikul vastavad Ti K_α joonte, suunas ülalt alla ja Si K_α joonte suunas alt üles.

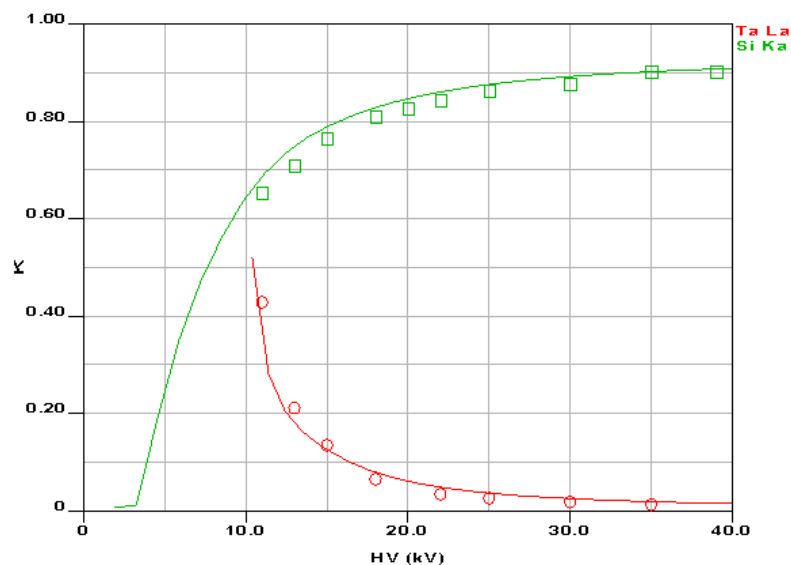
Huvitav on kontrollida mudeli tööd Al-oksiidi korral, mis on veelgi väiksema aatomnumbriga ja tuntud dielektrik. Katseks kasutati Al₂O₃/Si struktuuri (objekt nr. 3, tabelist 2.1). Siin on keskmise aatomnumbri hüpe kilelt alusele suurenev, vastavalt 10.6 ja 14. Selle struktuuri korral on $k \sim k(U)$ kõverad (graafik pole esitatud) PAP-mudeliga kooskõlas pisut halvemini, kui joonisel 3.3. toodud TiO₂-kile korral, kuid kooskõla on siiski märksa parem, kui HfO₂-kile puhul, mis on esitatud joonisel 3.1. Antud kile massipaksuse arvulise andmed on toodud graafikul 3.5.



Joonis 3.5. Al₂O₃ kile massipaksuste sõltuvus analüüsil kasutatud kiirendavast pingest ja analüütilisest joonest (rõngad ja ruudud tähistavad, vastavalt Al K_α- ja Si K_α-kiirgust). Kasutatud E₀ väärtused olid 10, 15, 20, 25, 30 ja 35 keV, mis graafikul vastavad Al K_α joontele, suunas ülalt alla ja Si K_α joontele suunas alt üles.

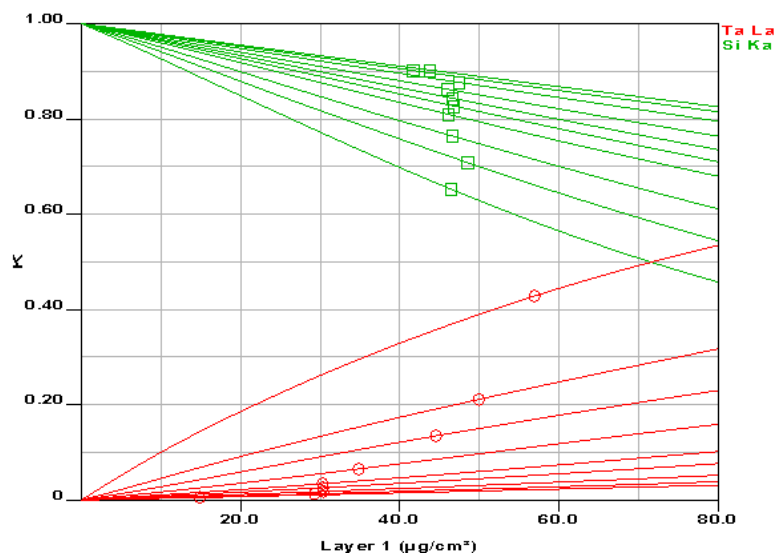
Jooniselt 3.5 näeme, et Al₂O₃/Si struktuuri korral on ka massipaksuste hajuvus suurem, kui see oli Ti-oksiidi kilega struktuuril, võrreldes erinevate kiirendavate pingete nii eri analüütiliste joonte seeriaid omavahel, kui ka tehes võrdluse nende seeriatega.

Lõpuks vaatleme veel ühte suure keskmise aatomnumbri hüppega struktuuri-Ta₂O₅/Si (objekt. nr. 4), mille puhul \bar{Z} hüpe heteroüleminekul kilelt alusele on 61.2-lt ja 14-le, seega üsna lähedane Hf-oksiidi kilestruktuuri näitajatele. Selle struktuuri mikroanalüüsi andmed on toodud joonisel 3.6.



Joonis 3.6. Ta₂O₅-kilel nr.4 eksperimentaalsete k_e -väärtuste (rõngad ja ruudud, vastavalt Ta L_α ja Si K_α kiirgustele) võrdlus programmi poolt arvutatud k_a väärtustega.

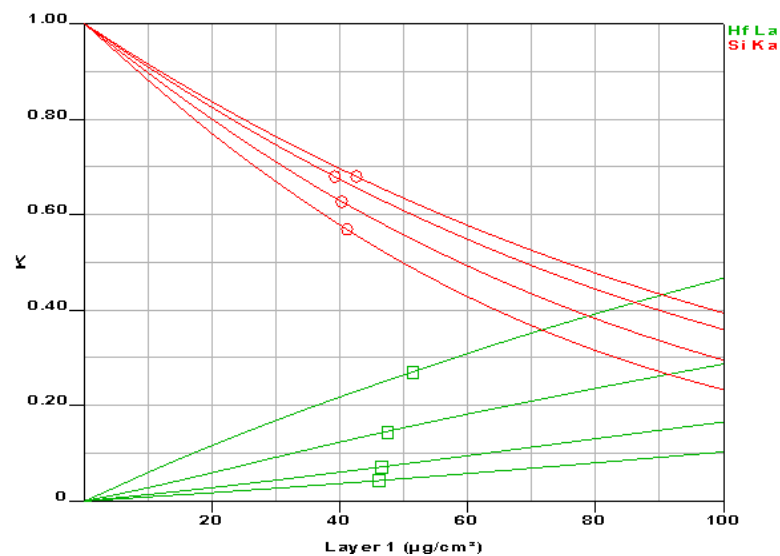
Jooniselt 3.7 on näha, et ka Ta₂O₅-kilega struktuuri puhul eksisteerib k_e - ja k_a -väärtuste vahel süstemaatiline mittekokkulangevus, kusjuures see on tunduvalt väiksem, kui HfO₂-kilede korral (joonis 3.1) ning Si K_α-kiirguse puhul lahknevus vastasmärgiline. Massipaksuste arvutust iseloomustav graafik on esitatud järgmisel joonisel 3.7.



Joonis 3.7. Kile nr. 4. massipaksuste sõltuvus analüüsil kasutatud kiirendavast pingest ja analüütilisest joonest (tähistused samad, mis joonisel 3.6). Kasutatud E_0 väärtused olid 11, 13, 15, 18, 22, 25, 30, 35 ja 39 keV, mis graafikul vastavad Ta L_α joontele (rõngad), suunas ülalt alla ja Si K_α joontele (ruudud) suunas alt üles.

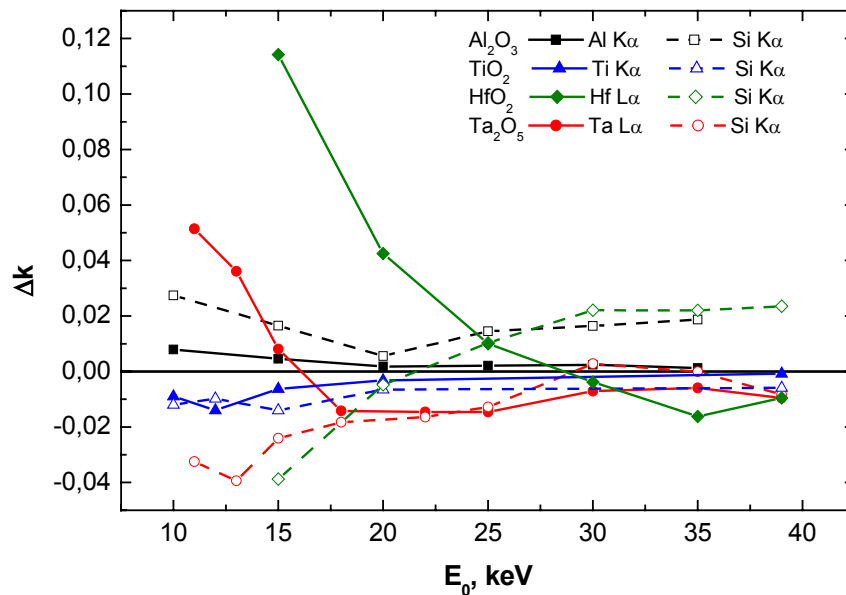
Joonisel 3.7 toodud graafikust on näha, et antud kile jaoks arvatud massipaksused erinevad üle 3-e korra, kui kasutatakse erinevaid primaarelektronide energiasid (Ta L_{α} joone korral), mis on tunduvalt suurem erinevus, kui HfO_2 kile puhul joonisel 3.2. Samas erinevad Si K_{α} joone järgi arvutatud massipaksused vaid 14%.

Huvitav on märkida, et kile paksuse vähenemisel ülalkirjeldatud mittekooskõla efektid vähenevad tunduvalt. Joonisel 3.8 on toodud HfO_2 -kile (objekt nr. 5) massipaksuse määramise graafik (vrld. joonis 3.2).



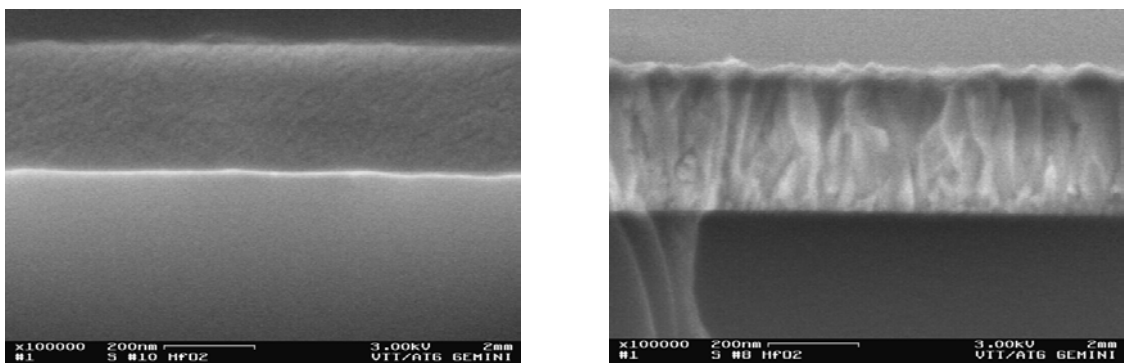
Joonis 3.8. HfO_2 nr. 5. massipaksuste sõltuvus analüüsil kasutatud kiirendavast pingest ja analüütilisest joonest. Kasutatud E_0 väärtused olid 12, 15, 20 ja 25 keV, mis graafikul vastavad Hf L_{α} joontele (rööpmad), suunas ülalt alla, ja Si K_{α} joontele (ruudud) suunas alt üles.

Ülaltoodud tulemused kinnitavad esimest hüpoteesi, et suur Z hüpe kile-aluse piiril segab kile analüüsil PAP mudeli rakendamist. Mida suurem on nimetatud hüpe, seda suurem on lahknevus $\Delta k = k_e - k_a$ (vt. joonis 3.9) ning mittekokkulangevused eri kiirgustega arvutatud massipaksuste väärtuste vahel (vrld. graafikuid 3.2, 3.4, 3.5 ja 3.7). Selgitamist vajavad siiski töös [26] toodud andmed, kus analüüsides Si-alusele sadestatud Hf-kilet leiti, et suur Z -väärtuse hüpe kile-aluse piiril ($Z(Hf)=72$, $Z(Si)=14$) ei mõjuta oluliselt mikroanalüüsi tulemuste analüüsi PAP mudeli abil.



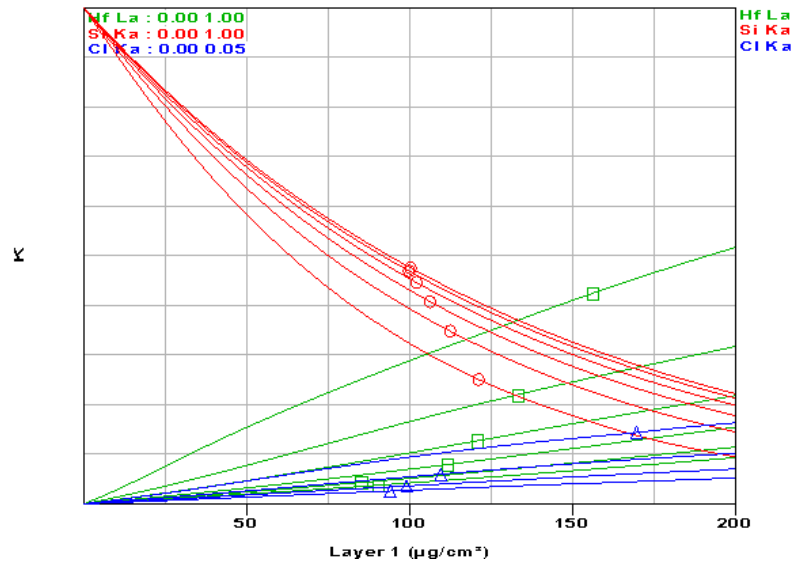
Joonis 3.9. Sõltuvus $\Delta k \sim E_0$, erinevate metalloksiidkilede jaoks, $\Delta k = k_e - k_a$. Antud juhul leiti k_a -väärtused Stratagem programmiga, võttes arvesse kõik k_e -väärtused, mis olid mõõdetud erinevatel temperatuuridel sadestatud kiledel.

Järgnevalt vaatleme kile kristallstruktuuri mõju analüüsi tulemustele. Joonisel 3.10 on toodud kõrglahutusega SEM abil tehtud pildid kristallilisest ja amorfsest HfO₂-kilest Si-alusel. Näeme, et madalatemperatuuriline kile on tõepoolest struktuuritu, st. amorfne, sel ajal kui kõrgetemperatuurilises kiles on selgelt näha aluse pinnaga ristuv suunas kasvanud nanomõõtmets kristalliite, nn. kolumnaarne (polükristalliline) struktuur.



Joonis 3.10. HfO₂/Si-struktuuride ristlõiked; ränialus on pildi alumisel poolel - kiled on sadestatud temperatuuridel: (a) 225°C juures (amorfne kile) ja (b) 600°C juures (polükristalliline kile; nn. kolumnaarne struktuur); kõrglahutusega SEM pildid (vt. 200 nm marker pildi alaservas). SEM-pildid tehtud VTT-s, Helsingis.

Joonistel 3.1 – 2 esitati kristallilise Hf-oksiidkile mikroanalüüsi tulemused. Lisaks on joonisel 3.11 toodud massipaksuse määramise tulemuste graafik HfO₂-kile jaoks, mille puhul kile on põhiliselt amorfne, sisaldades lisaks veidi tetragonaalset faasi (kile nr.6 tabelis 2.1).

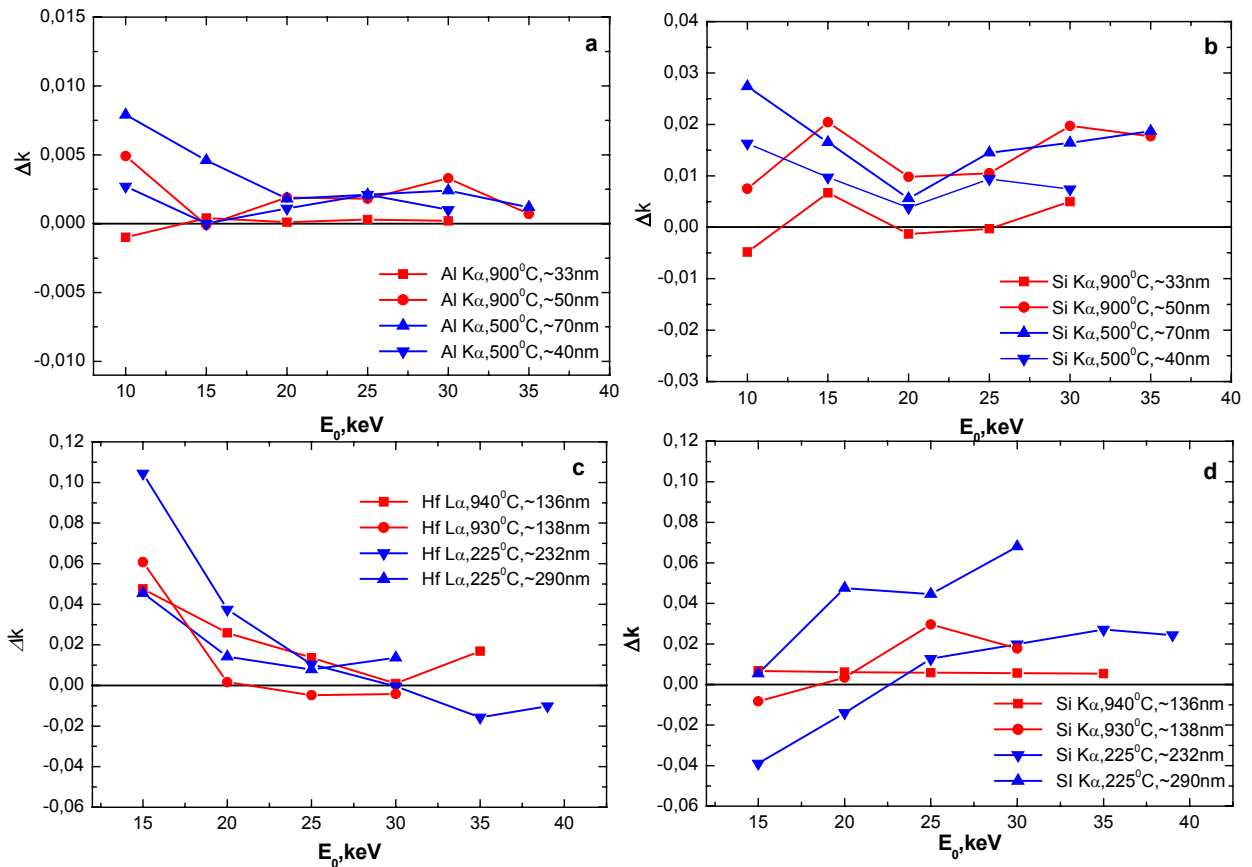


Joonis 3.11. HfO₂-kile nr. 6 massipaksuste sõltuvus k-väärtustest, mis on arvutatud/ mõõdetud kasutades erinevaid E₀-väärtusi ja analüütilisi jooni. Kasutatud E₀ väärtused olid 15, 20, 25, 30, 35 ja 39 keV, mis graafikul vastavad Hf L_α joontele, suunas ülalt alla ja Si K_α joontele suunas alt üles.

Viimaselt graafikult on näha, et ka põhiliselt amorfse faasi korral esinevad suhteliselt suured massipaksuse varieerumised, s.t. suur ebakõla PAP mudeliga. Toetudes toodud andmetele, võime suure tõenäosusega väita, et kanalleerimisefekt ei mängi olulist rolli antud kiledes elektronide hajumisel – ja seega võime tõdeda, et hüpotees nr.2 ei pea paika.

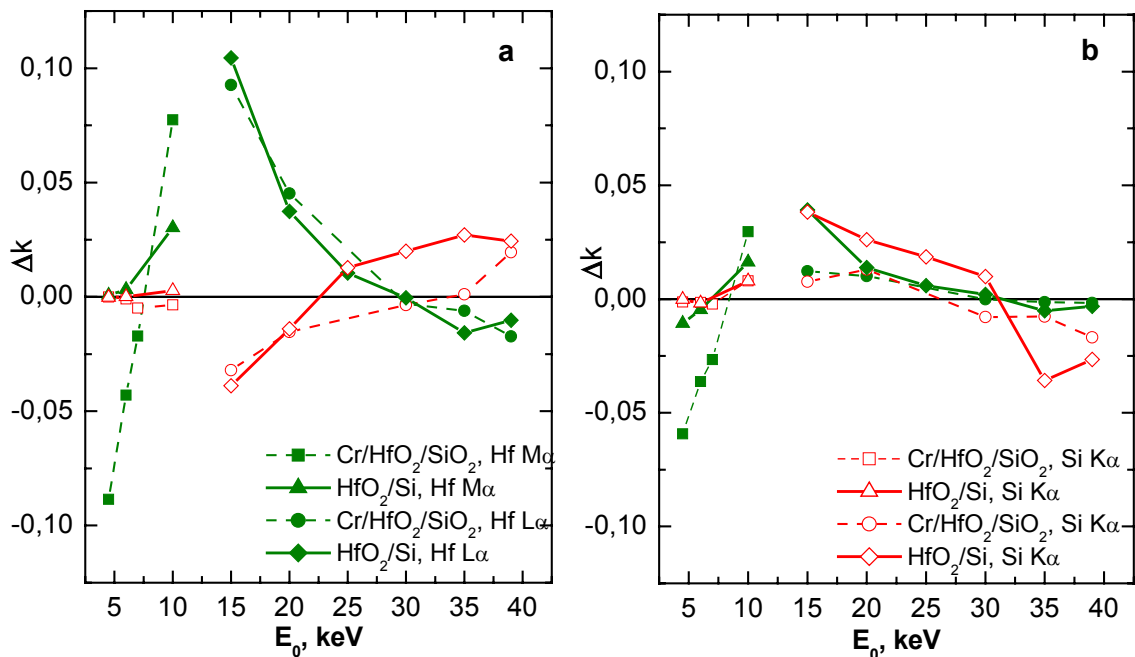
Asudes kolmanda, kilede laadumisega seotud hüpoteesi juurde, märgime kõigepealt üldist tendents, et tänu materjali omadustele ja ALD võimele realiseerida neid omadusi ka suhteliselt õhukestes kiledes, täheldatakse väikseimat juhtivust Al₂O₃-kiledel, sellele järgnevad HfO₂-kiled ja seejärel Ta₂O₃-kiled ning kõige suurem juhtivus on TiO₂-kiledel [1,2,39]. Samas on teada, et polükristallilised kiled juhivad mõneti paremini elektrit, kui amorfseid, homogeensed kiled [39]. Järgneval joonisel 3.12 toome ära madala ja kõrgetemperatuuriliste Hf- ja Al-oksiidkilede mikroanalüüsi võrdlevad andmed.

Jooniselt 3.12 on näha, et Δk väärtused on mõnevõrra väiksemad kõrgetemperatuuriliste (kristallilisemate) kilede puhul (punased jooned graafikul) kui seda on madalatemperatuuriliste (sinised jooned) kilede puhul. See viitab kilede juhtivuse teatud rollile kiirendatud sondielektronide hajumisel dielektrikkiles, ka siis, kui viimane on sadestatud juhtivale alusele.



Joonis 3.12. Sõltuvused $\Delta k \sim E_0$, erinevate metalloksiidkilede jaoks, mis sadestati kõrgel (punased jooned; kile kristalliline) ja madalal (sinised jooned; kile peamiselt amorfne) temperatuuril: (a) ja (b) Al_2O_3 -kile jaoks ning (b) ja (c) HfO_2 -kile jaoks; analüütiliste joonte Al K_α jaoks (a) ja Hf L_α jaoks (c) ning Si K_α jaoks, vastavalt (b) ja (d).

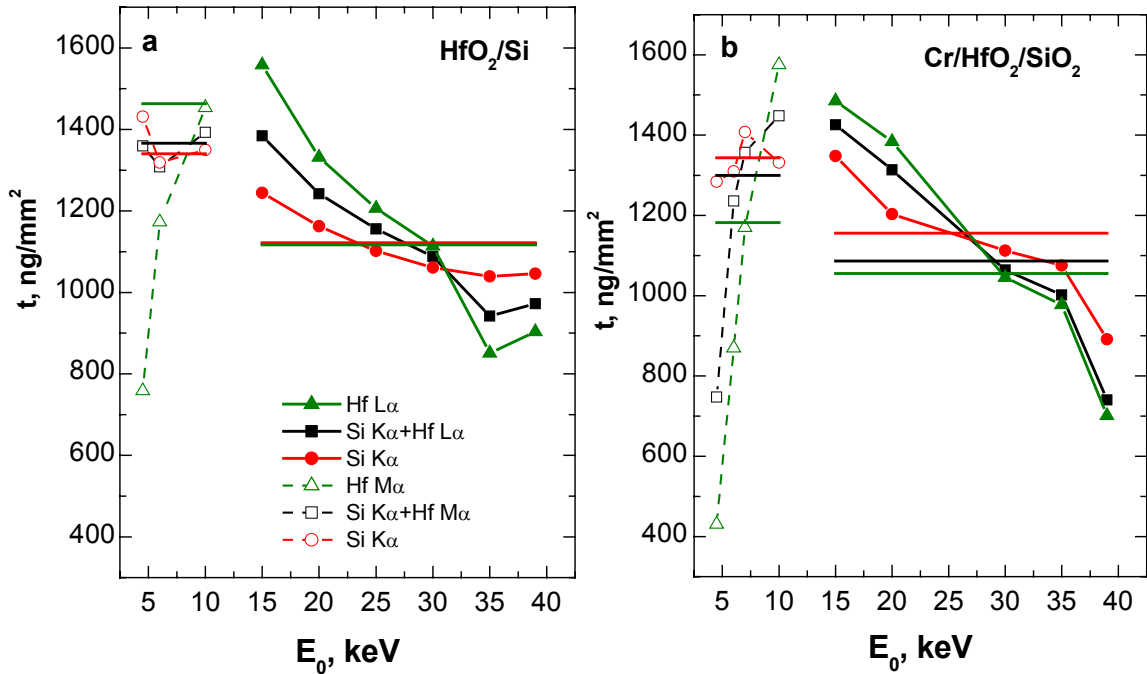
Kilede juhtivuse rolli täpsemaks uurimiseks dielektrikkile mikroanalüüsil analüüsisime üksikasjalikumalt madalatemperatuurilist Hf-oksiidi kilet, mis oli sadestatud nii juhtivale Si-alusele, kile nr. 6, kui ka isoleerivale kvartsalusele, kile nr. 7. Viimane objekt kaeti õhukese, 10 nm paksuse Cr-kilega, laengu ärajuhtimiseks objekti pinnalt mikroanalüüsi ajal. Joonisel 3.13 on toodud nimetatud kilede mikroanalüüsi tulemused.



Joonis 3.13. Sõltuvus $\Delta k \sim E_0$, HfO₂-kilede jaoks, mis sadestati ALD abil üheaegselt juhtivale Si- ja mittejuhtivale SiO₂-alusele. Stratagem programmi abil arvatud k_a -väärtused leiti, (a)- arvestades korruga kõigil E_0 väärtustel mõõdetud suhtelisi intensiivsusi k_e ja (b)- arvestades k -väärtuste mittekooskõla iga E_0 väärtuse juures eraldi. Madalaenergeetiline osa on mõõdetud, kasutades analüütilise joonena Hf M_α joont, suurematel energiatel kasutati Hf L_α Tähistused on *a* ja *b* osal samasugused.

Joonise 3.13 põhjal võime öelda, et Δk sõltub oluliselt elektronide energiast. Näeme, et Δk on eriti suur madalatel energiatel, nii Hf M_α joone puhul, kui ka Hf L_α joone madalaenergeetilises osas. Sõltuvused Hf L_α ja Si K_α joonte jaoks on vastupidise käiguga – madalate energiatega osas Δk (Hf L_α) > 0 ja Δk (Si K_α) < 0 ning kõrgemate energiatega osas on kõik vastupidine. Graafikul (b) on sama sõltuvus $\Delta k \sim E_0$, kuid k_a on arvatud iga energia jaoks eraldi. Nagu näha on Δk siin väiksem, kuid ikkagi märgatav.

Suhteliselt suured Δk väärtused genereerivad suure hajuvuse ka Stratagem programmiga määratud kile massipaksuse väärtustes, vt. *joonis 3.14*.

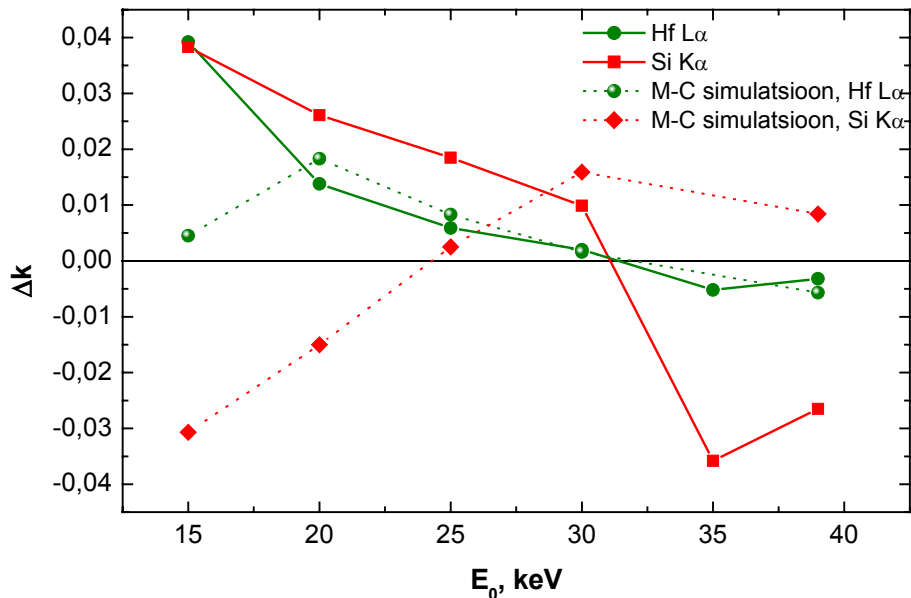


Joonis 3.14. HfO₂ kilede massipaksused, mis on arvutatud samadele objektidele, mille mikroanalüüsi tulemused on esitatud *joonisel 3.14*. Horisontaalsed jooned vastavad massipaksustele, mis on arvutatud kõiki antud energiapiirkonnas mõõdetud k -väärtusi arvestades; tulemused on toodud kolmel juhul- kui arvutati Hf-joonte, Si-joonte või nende mõlema joone abil korraga.

Jooniselt 3.14 toodud massipaksuste arvutamiseks kasutati eksperimentaalseid k_e -väärtusi hafniumi, räni ja mõlemate elementide analüütiliste joonte jaoks korraga, viies arvutuse läbi igal energial, mille juures tehti mikroanalüüs vahemikus 4.5 - 10 keV (Hf M_α joone puhul) ning 15 – 39 keV (Hf L_α joone puhul). Graafikutelt on näha, et arvutatud massipaksused varieeruvad väga tugevasti, eriti madalaenergeetilises osas, nagu seda täheldati ka Δk graafikutel, *joonis 3.13*.

On eeldust arvata, et leitud suured suhtelise intensiivsuse mittekooskõlad Δk ja sellest tulenevad suured massipaksuse varieerumised on tingitud nii keskmise aatomnumbri hüppest kile-aluse piirpinnal, kui ka dielektrikkilede laadumisest elektronsondi all. Võiks arvata, et madalamate energiatega elektronid on rohkem häiritud lokaalsetest elektriväljadest laadunud dielektrikkihis. Viimast kinnitab fakt, et

kasutades mikroanalüüsil madalaenergeetilisi elektrone, saadi mõnevõrra suuremad Δk -väärtused ning suurem varieerumine t_m -väärtustes.



Joonis 3.15. Hf-oksiidkile eksperimentaalsete k -väärtuste võrdlus Monte-Carlo simulatsiooni (CASINO) ja STRATAGEM arvutustega leitud k -väärtustega.

Et hinnata kile ja aluse vahelise keskmise aatomnumbri hüppe mõju joonistel 3.13-14 toodud HfO₂-kile mikroanalüüsi tulemustele, tehti esmased Monte-Carlo simulatsioonikatsed programmiga CASINO, mida kirjeldati eksperimentaalses osas. Nimelt suudab antud simulatsiooniprogramm võtta arvesse aine omaduste järsu muutuse kile-aluse piiril. Joonisel 3.15 on toodud selle katse tulemused. Need tulemused näitavad, et Hf L_a kiirguse jaoks on saadud Δk -väärtused mõnevõrra väiksemad, kui PAP mudeliga arvutatud suurused, eriti madalamal E_0 väärtusel. Samas kui Si K_a kiirguse jaoks annab Monte-Carlo meetod ligikaudu sama suured mittekooskõla väärtused, kui PAP mudel, ainult vastasmärgiga. Selline mittekooskõla käik viitab asjaolule, et modelleerimisel oli kile paksus võetud liiga väike. Kuna selline modelleerimine on arvutusaja mahukas, polnud võimalik parandatud kilepaksusega katset korrata. Siiski võib ka antud katse tulemustest järeldada, et kogu k -väärtuste mittekooskõla, mis ilmnes PAP mudelit kasutades, ei saa seletada keskmise aatomnumbri hüppega kile-aluse piiril. Täpsemate järelduste tegemiseks on vajalik teha põhjalikumaid simulatsioonikatseid.

Toodud katsetulemustest näeme, et primaarelektronide energia muutmisega muutub tugevasti mittekooskõla Δk ja kile massipaksus, eriti juhul, kui aluse ja kile materjalid on tugevasti erinevad ning kui kile on tugev isolaator. Selleks, et otsustada, milliste parameetritega selliste kilede mikroanalüüsi läbi viia, tuleb läbi viia sõltumatud eksperimendid. Näiteks saab kile massipaksust määrata energeetiliste ioonkimpude tagasipeegeldumise abil (RBS meetod) ning röntgenfluorestsentsi meetodil, mis mõlemad on sobilikud dielektrikmaterjalide analüüsiks [3]. Samuti saab mõõta kilede paksust ja tihedust röntgenpeegeldumise meetodiga. Teades kile tihedust ja füüsilist paksust, saab kergesti arvutada kile massipaksuse. Seega võimaldavad sellised võrdlused valida dielektrikkilede mikroanalüüsi läbiviimise tingimusi, mis tagaksid võimalikult adekvaatsed analüüsi tulemused. Siinjuures tuleb rõhutada, et kilede koostise määramine elektronsond mikroanalüüsi abil ei ole eriti tundlik objekti väikesest laadumisest tingitud primaarelektronide hajumismehhanismi muutustele, sest arvutuse käigus toimuvad normeerimised kompenseerivad suures osas mainitud mõjud [28]. Seda kinnitab ka võrdluskatsete seeria, milles võrreldi dielektrikkilede mikroanalüüsi tulemusi mitmete teiste analüüsi meetoditega [3]. Eelpoolmainitud kompenseerimist ei toimu aga kile massipaksuse arvutamisel, mistõttu siin peab mudel kirjeldama reaalseid protsesse võimalikult täpselt ning analüüsi tingimused peavad olema valitud optimaalsed [28].

Kokkuvõtteks võib öelda, et antud töö käigus mõõdeti rida erinevaid metalloksiidkilesid juhtival ja mittejuhtival alusel. Sellega koguti suur hulk eksperimentaalset materjali dielektrikkilede elektron-sond mikroanalüüsi kohta, mida saab kasutada mudel- ja võrdluskatsete läbiviimisel. Viimased võimaldavad täpsemalt selgitada protsesse, mis kaasnevad isoleeritavate kilede mikroanalüüsiga ja aitavad optimeerida nende läbiviimise tingimusi.

KOKKUVÕTE

Käesoleva töö eesmärgiks oli aatomkihtsadestamise meetodil Si- või SiO₂-alustele sadestatud elektrit mittejuhtivate metalloksiidkilede (HfO₂ ja Al₂O₃) uurimine elektronsond mikroanalüüsi meetodiga, et selgitada välja võimalused ja piirangud nende kilede koostise ja masspaksuse üheaegselt määramiseks. Töös kasutati elektronsond mikroanalüsaatorit ja selle laine- ning energiadispersiivseid röntgenspektromeetreid. Kilede koostise ja massipaksuse määramiseks kasutati õhukeste kilede mikroanalüüsi programmi STRATAGEM, mis baseerub PAP mudelil. Samuti simuleeriti etteantud parameetritega kilestruktuuris elektronide hajumise ja röntgenkiiruse genereerimise protsesse mikroanalüüsi jaoks väljatöötatud Monte-Carlo simuleerimisprogrammiga CASINO.

Saadud tulemused näitasid, et eksperimentaalselt määratud ja PAP mudeliga arvatud analüütiliste joonte suhtelise intensiivsuse väärtuste vahel on süstemaatiline erinevus, mis tuleneb ühelt poolt sellest, et mudel ei suuda täielikult arvesse võtta röntgenkiirguse ruumilise jaotusfunktsiooni mitte-monotoonsust kile-aluse piiril – eriti suure keskmise aatomnumbri hüppe korral sellel piiril. Teiselt poolt toimub dielektrilise kile analüüsitava piirkonna lokaalne laadumine, mis ei ole nii globaalne, et muudaks ebastabiilseks objekti pinnale fokuseeritud elektronsondi, samuti ei fikseeritud röntgenkiirguse lühilainelise ääre nihet pikemate lainepikkuste poole. Siiski on/tekib kiledes elektronkiirga pommitamise piirkonnas hulganisti laengukandjate lõkse, mis ilmselt modifitseerivad oluliselt primaarelektronide hajumise ja sekundaarsete elektronide genereerimise ning objektist väljumise protsesse. See viib, olenevalt kasutatavast elektronide primaarenergiast, voolutihedusest, analüütilisest joonest, objekti elektrilisest juhtivusest jt. parameetritest väiksemate või suuremate erinevusteni mõõdetud ning arvutatud analüütiliste joonte suhteliste intensiivsuste vahel. See omakorda võimendub kilede suhteliselt suurteks massipaksuse variatsioonideks, kui nende määramiste juures samuti varieerida elektronkiire ergastuse võimsust: kiirendavat pinget ja sondi voolu.

Selleks, et valida optimaalsed analüüsi parameetrid, tuleb korraldada samadele objektidele kordusmõõtmised teiste, sõltumatute meetodidega. Selleks sobivad mittepurustavad analüüsimeetodid nagu XRF, XRR, RBS jt.

Tehti esmased mudelkatsed etteantud parameetritega oksiidstruktuurides kiirete elektronide hajumise, röntgenkiirguse genereerimise ja väljutamise simuleerimiseks spetsiifilise Monte-Carlo programmiga. Selle tulemused kinnitasid eksperimendist tehtud järeldust, et ülalnimetatud röntgenjoonte suhteliste intensiivsustes lahknevused eksperimentaalsete ja arvutuslike väärtustes vahel on tingitud nii PAP mudeli suutmatusest võtta arvesse röntgenkiirguse genereerimise funktsiooni mitte-monotoonsust kile ja aluse piiril, kui ka objekti lokaalsest laadumisest tingitud efekte.

Antud töö üks peamine tulemus on see, et koguti hulganisti eksperimentaalset materjali erinevate dielektriliste kilede elektronsond mikroanalüüsi andmete näol, mida saab kasutada edasistes mudelarvutustes mikroanalüüsi protsesside optimeerimise väljatöötamiseks.

Electron-probe microanalysis of thin metal oxide films

Marina Lulla

SUMMARY

The purpose of current research was to study the possibilities and limits of electron-probe microanalysis (EPMA) method to analyze simultaneously the composition and mass thickness of thin insulating metal oxide films (HfO_2 and Al_2O_3) deposited by atomic layer deposition method into conductive Si or insulating SiO_2 substrates. Among the computerized electron probe microanalyzer the thin film analysis package STRATAGEM and Monte-Carlo simulation program CASINO were used for the studies.

The investigation showed that there exists a certain mismatch between the values of experimental and calculated by STRATAGEM or CASINO programs relative intensities of analytical X-ray lines. It was shown that this mismatch is caused by both the big jump of mean atomic number on the interface plane of the films and the substrates, and the build up of a charge in the region of the sample irradiated by a focused electron probe. Although there was not noticed a serious cut-off of the high-energy side of the continuous X-ray spectrum, probably in the film material different type of charge traps exist, which could accumulate strong local electric fields and influence seriously to the primary electron scattering and secondary product generation, as X-rays, secondary-, photo- and Auger electrons, etc. The mismatch of the relative line intensities involves big variations of mass thickness of the films determined with the help of relative line intensities.

To adjust the parameters of the EPMA one needs the results of some independent analysis method, e.g. XRF, XRR or RBS.

The first modeling with the CASINO program affirms the results of experimental study, which showed that both charging and Z-jump problems exist in the microanalysis of the studied films.

The main value of the current study are the experimental data of electron-probe microanalysis of different metal oxide films that could be further used in modeling experiments and therefore to help to find the best experimental conditions for the analyses of such kind thin oxide films.

TÄNUAVALDUSED

Kõige suuremad tänud võlgnen minu juhendajale **Väino Sammelseljale**, kellela see töö poleks valminud. Suur tänu kannatliku juhendamise eest ning samuti osutatud usalduse ja toetuse eest.

Täna **Elena Asari**, kes õpetas mind töötama mikroanalüsaatoriga, abi eest mõõtmiste läbiviimisel, samuti ka vastutulelikkuse ja heatahtliku suhtumise eest.

Tehniliste küsimuste lahendamisel on olnud suureks abiks **Peeter Ristlaid**.

Täna **Jaan Aariku ja tema tööruhma** uurimisobjektide valmistamise eest.

Täna kõiki õppejõude.

Tahaksin väljendada oma armastust ja tänulikkust minu vanematele, vennale ja tema abikaasale nende armastuse, osavõtlikkuse ja moraalse toetuse eest. Ekstratänu vennale keelelise korrektuuri eest ja abi eest töö vormistamisel.

Suur aitäh Denisele, kes on mind toetanud ja julgustanud.

Täna kõiki kes on olnud nõu ja jõuga abiks käesoleva magistritöö valmimisel.

KASUTATUD KIRJANDUS

1. Hang Hu, Chunxiang Zhu, Y. F. Lu, Y. H. Wu, T. Liew, M. F. Li, B. J. Cho, W. K. Choi, N. Yakovlev, Physical and electrical characterization of HfO₂ metal–insulator–metal capacitors for Si analog circuit applications, *Journal of Applied Physics*, 2003, **94** (1), 551-557,
2. M. Specht, H. Reisinger, F. Hofmann, T. Schulz, E. Landgraf, R.J. Luyken, W. Rösner, M. Grieb, L. Risch, Charge trapping memory structures with Al₂O₃ trapping dielectric for high-temperature applications, *Solid-State Electronics*, 2005, **49**, 716–720,
3. V. Sammelselg, J. Aarik, A. Aidla, A. Kasikov, E. Heikinheimo, M. Peussa and L. Niinistö, Composition and thickness determination of thin oxide films: comparison of different programs and methods, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999, **14**, 523-527,
4. J. L. Pouchou and J. F. Thiot, Procedures for x-ray microanalysis of layered structures: accuracy and limits, Microscopy and Microanalysis'96, MSA/MAS/MSM meeting 1996,
5. P. Echlin, *Proc. Scanning Electron Microscopy*, SEM Inc., AMF O'Hare, IL 60666, USA, 1978, v.1, 109-132,
6. E. D. Boyes, *Microscop. Microanal*, 2000, **6**, 307-316,
7. D. E. Newbury, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 2002, **107**, 567-603,
8. K. Jurek, O. Gedeon, Electron probe microanalysis of nonconductive bulk samples, 83-88,
9. G. F. Bastin and H. J. M. Heijligers, Nonconductive specimens in the electron probe microanalyzer – a hitherto poorly discussed problem, *Electron Probe Quantitation*, Plenum press, NY, 1991, 163-175,
10. J. Cazaux, Electron Probe Microanalysis of insulating materials: quantification problems and some possible solutions, *X-Ray Spectrometry*, vol. 25, 1996, 265-280,
11. N. Ghorbel, S. Fakhfakh, O. Jbara, S. Rondot, EPMA analysis of insulating materials: Monte Carlo simulations and experiments, *J. Phys.D: Appl.Phys.*, 2005, **38**, 1239 – 1247,
12. <http://jan.ucc.nau.edu/~wittke/Microprobe/CourseOverview.html> - J. H. Wittke, GLG 510 Course Overview,

13. V. D. Scott, G. Love, Quantitative electron-probe microanalysis, *Moskva, Mir*, 1986, (vene keeles),
14. J. I. Goldstein, Practical scanning electron microscopy, *Moskva, Mir*, 1978, (vene keeles),
15. F. Moris, L. Meny, R. Tixier, Mikroanaliz i rastrovaja elektronnaja mikroskopiija, *Moskva, Metallurgia*, 1985, (vene keeles),
16. F. Salvat, X. Llovet, J. M. Fernandez-Varea, J. sempau Monte Carlo simulation in EPMA. Comparison of different simulation algorithms, *EMAS 2005*, 203-216,
17. R. Gauvin, Quantitative X-ray microanalysis of heterogeneous materials using Monte Carlo simulations, *EMAS2005*, 217-231,
18. R. Gauvin, E. Lifshin, X-ray microanalysis of real materials using Monte Carlo simulations, *EMAS2003*, 209-223,
19. Dan Weill, Jack Rice, Michael Shaffer and John Donovan, Electron Beam Microanalysis Theory and Application, *University of Oregon Lecture Notes*, 2004,
20. http://www.mkmhaifa.co.il/schools/hogim/physics/radiation/class/shuly/modern_physics/xrayspectrum.png,
21. E. Rusalep, Röntgenograafia, Tallinn, 1996, 2-23, 38-52,
22. V. Sammelselg, Pinna mikroskoopia ja analüüs, loengukonspekt, 2004,
23. H. E. Bishop, *J.Phys.D: Appl.Phys.*, 1974,
24. G.Love, V.D.Scott, *J.Phys.D: Appl.Phys.*, 1978,
25. R. H. Packwood, J. Brown, *X-Ray Spectrum*, 1981,
26. J. L. Pouchou and F. Pichoir, Electron probe x-ray microanalysis applied to thin surface films and stratified specimens, *Scanning Microscopy Supplement*, 1993, 7, 197-189,
27. J. L. Pouchou and F. Pichoir, Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolumes applying the model "PAP", *Electron Probe Quantitation*, edited by K.F.J. Heinrich, D. E. Newbury, Plenum Press, NY, 1991, 31-75,
28. J. L. Pouchou, X – Ray Microanalysis of thin surface films and coatings, *Mikrochim. Acta*, 2002, **138**, 133-152,

29. Yu. G. Lavren'ev, V. N. Korolyuk and L. V. Usova, Second Generation of Correction Methods in Electron Probe X-ray Microanalysis: Approximation Models for Emission Depth Distribution Functions, *J. of Analytical Chemistry*, 2004, **59**, 7, 600-616,
30. G. F. Bastin, J. M. Dijkstra, H. J. .M. Heijligers and D. Klepper, In-Depth Profiling with the Electron Probe Microanalyzer, *Microbeam Analysis*, 1993, 29-43,
31. G. F. Bastin, H. J. .M. Heijligers and F. J. J. van Loo, A Further Improvement in the Gaussian Approach for Matrix Correction in Quantitative Electron Probe microanalysis, *Scanning*, 1986, **8**, 2,
32. J. Cazaux, About the charge compensation of insulating samples in XPS, *J. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 2000, **113**, 15– 33,
33. O. Jbara, S. Fakhfakh, M. Belhaj, J. Cazaux, E.I. Rau, M. Filippov, M.V. Andrianov, A new experimental approach for characterizing the internal trapped charge and electric field build up in ground-coated insulators during their e⁻ irradiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2002, **194**, 302–310,
34. H. Benhayoune, O. Jbara, Some experimental evidence for the $\Phi(0)$ variation in EPMA of insulating materials, *X-Ray Spectrometry*, 1996, **25**, 229-232,
35. Y. Ji, H.S. Guo, T.X. Zhong, H. Zhang, X.L. Quan, Y.Q. Zhang and X.D. Xu, Charge and charging compensation on oxides and hydroxides in oxygen environmental SEM, *Ultramicroscopy*, 2005, **103**, 191-198,
36. J. Karlis, ZrO₂ ja TiO₂ kilede aatomkihtsadestamine ja teravikmikroskoopiline uurimine, bakalaureusetöö, Tartu, 2001, 4-8,
37. Atomic layer chemical vapor deposition:
<http://sc.el.utwente.nl/tdr/Projects/HighKOxide/alcvd.html>,
38. J. Aarik, A. Aidla, A. – A. Kiisler, T. Uustare, V. Sammelselg, Influence of substrate temperature on atomic layer growth and properties of HfO₂ thin films, *Thin Solid Films*, 1999, **340**, 110-116,
39. K. Kukli, J. Aarik, T. Uustare, J. Lu, M. Ritala, jt., V. Sammelselg, Engineering structure and properties of hafnium oxide films by atomic layer deposition temperature, *Thin Solid Films*, 2005, **479**, 1-11,

40. G. Scarel, C. Wiemer, S. Ferrari, G. Tallarida and M. Fanciulli, Effects of growth temperature on the properties of HfO₂ films grown by atomic layer deposition, *Proc. Estonian. Acad. Sci. Phys. Math.*, 2003, **52**, 3, 308-320,
41. J. Aarik, H. Mändar, M. Kirm, L. Pung, Optical characterization of HfO₂ thin films by atomic layer deposition, *Thin Solid Films*, 2004, **466**, 41-47,
42. J. Aarik, A. Jack, A. – A. Kiisler, V. Sammelseg, Composition of oxide film grown by ALE from AlCl₃ and H₂O, *Acta Comment. Univ. Tartuensis*, 1993, **964**, 12-20,
43. Programm Casino: <http://www.gel.usherb.ca/casino/>.

LISAD.

1. Eksperimendi tulemused.
2. Ajakirja *Mikrochimica Acta* saadetud artikli: “EPMA of highly insulating HfO₂ thin films supported by conductive or insulating substrates” käsikiri.

LISA 1.

Tabel 1. Elektronsond mikroanalüüsi tulemused, k_e -väärtused, saadud keskmistades üle 5 korduva mõõtmise Al_2O_3/Si struktuuride jaoks.

Pinge, kV	952-V		955-V		967-V		1041-V	
	Al	Si	Al	Si	Al	Si	Al	Si
10	0,0265	0,9077	0,0863	0,7960	0,0567	0,8519	0,0562	0,8494
15	0,0133	0,9484	0,0400	0,8670	0,0246	0,9024	0,0236	0,9142
20	0,0080	0,9500	0,0231	0,8823	0,0162	0,9147	0,0164	0,9239
25	0,0060	0,9554	0,0172	0,9027	0,0128	0,9285	0,0122	0,9325
30	0,0047	0,9630	0,0141	0,9108	0,0094	0,9310	0,0113	0,9460
35			0,0109	0,9168			0,0074	0,9465

Tabel 2. Elektronsond mikroanalüüsi tulemused, k_e -väärtused, saadud keskmistades üle 5 korduva mõõtmise HfO_2/Si , $Cr/HfO_2/Si$ ja $Cr/HfO_2/SiO_2$ struktuuride jaoks.

Pinge, kV	763-V		Cr/763		763 -III	
	Hf	Si	Hf	Si	Hf	Si
4,5	0,7487	0,0016	0,5394	0,0016	0,4609	0,0009
6	0,7503	0,0057	0,6458	0,0038	0,5815	0,0015
10	0,5665	0,1122	0,5573	0,0989	0,5528	0,0454
15	0,4242	0,2508	0,4375	0,2382	0,3951	0,0885
20	0,22	0,3482	0,2322	0,3450	0,2223	0,1289
25	0,1272	0,4076	0,1296	0,4000	0,0718	0,142
30	0,0794	0,4463	0,0780	0,4368	0,0484	0,1422
35	0,043	0,4695	0,0439	0,4530	0,0269	0,1552
39	0,0377	0,4757	0,0396	0,4636	0,3951	0,0885

Tabel 4. Elektronsond mikroanalüüsi tulemused, k_e -väärtused, saadud keskmistades üle 5 korduva mõõtmise erinevate HfO_2/Si struktuuride jaoks.

Pinge, kV	644		450-a		A081297		464	
	Hf	Si	Hf	Si	Hf	Si	Hf	Si
15	0,4151	0,2325	0,2494	0,5011	0,3343	0,3526	0,4745	0,2495
20	0,2345	0,3436	0,1324	0,5629	0,1563	0,4351	0,2410	0,3220
25	0,1497	0,3803	0,0780	0,5958	0,0907	0,4991	0,1400	0,3730
30	0,1110	0,4291	0,0449	0,6148	0,0608	0,5106	0,0946	0,4150

Tabel 5. Elektronsond mikroanalüüsi tulemused, k_e -väärtused, saadud keskmistades üle 5 korduva mõõtmise Ta_2O_5/Si ja TiO_2/SiO_2 struktuuride jaoks.

Pinge, kV	881-I		94a-I		87	
	Ta	Si	Ti	Si	Ti	Si
10	-	-	0,3130	0,4450	0,3080	0,4490
11	0,4284	0,6530	-	-	-	-
12	-	-	0,2180	0,5690	0,2290	0,5570
15	0,1348	0,7643	0,1350	0,6710	0,1380	0,6700
18	0,0653	0,8099	-	-	0,0947	0,7180
20	-	-	0,0715	0,7580	0,0750	0,7500
25	0,0222	0,8626	-	-	-	-
30	0,0181	0,8946	-	-	-	-
39	0,0727	0,7890	0,0200	0,8290	-	-

Tabel 6. Ekspiremendist saadud, arvutatud STRATAGEM arvutisprogrammiga ja saadud Monte Carlo simulatsioonist k-väärtuste võrdlus hafniumdioksiidi kilede puhul, Hf L α – joonte jaoks, kus $\Delta k_{e-a} = k_e - k_a$, $\Delta k_{e-MC} = k_e - k_{MC}$

E₀, keV	Kiirgus	Mõõdetud, k_e	Arvutatud STRATAGEMiga, k_a	Δk	Määratud Casinoga, k_{M-C}	Δk
15	L α	0,4242	0,385	0,0392	0,4197	0,0045
20	L α	0,2200	0,2062	0,0138	0,2017	0,0183
25	L α	0,1272	0,1213	0,0059	0,1189	0,0083
30	L α	0,0794	0,0774	0,0020	0,0778	0,0016
35	L α	0,0430	0,0482	-0,0052	-	-
39	L α	0,0377	0,0409	-0,0032	0,0434	0,0057

Tabel 6a. Ekspiremeendist saadud, k_e, arvutatud STRATAGEM arvutiprogrammiga, k_a, ja saadud Monte Carlo simulatsioonist k_{M-C} k-väärtuste võrdlus hafniumdioksiidi kilede puhul, Si K α – joonte jaoks

E₀, keV	Mõõdetud, k_e	Arvutatud STRATAGEMiga, k_a	Δk_{e-a}	Määratud Casinoga, k_{M-C}	Δk_{e-MC}
15	0,2508	0,2125	0,0383	0,2815	0,0307
20	0,3482	0,3221	0,0261	0,3632	0,0150
25	0,4076	0,3891	0,0185	0,4051	0,0025
30	0,4463	0,4364	0,0099	0,4304	0,0159
35	0,4695	0,5053	-0,0358	-	-
39	0,4757	0,5022	-0,0265	0,4673	0,0084

EPMA OF HIGHLY INSULATING HfO₂ THIN FILMS SUPPORTED BY CONDUCTIVE OR INSULATING SUBSTRATES

Marina Lulla^{1,2}, Jelena Asari^{1,2}, Jaan Aarik², Kaupo Kukli³, Raul Rammula^{1,2}, Unto Tapper⁴, Eero Kauppinen⁴, Väino Sammelselg^{1*}

¹ Institute of Physical Chemistry, University of Tartu, Jakobi 2, 51013 Tartu, Estonia;
vaino.sammelselg@ut.ee

² Institute of Physics, University of Tartu, Riia 142, 51014 Tartu, Estonia;

³ Institute of Experimental Physics and Technology, Tähe 4, 51010 Tartu, Estonia;

⁴ Laboratory of Electron Microscopy, VTT, FIN-02044 Espoo, Finland.

Abstract

Quantitative electron probe microanalysis of highly insulating materials is a complicated problem, partially solved by coating samples with grounded thin conductive layers or using novel scanning electron microscopy (SEM) techniques, such as low-voltage and/or variable pressure SEM. In this work some problems of quantitative X-ray microanalysis of thin HfO₂ films, in particular the possibility to determine mass thickness correlated to the density of the layer material, are discussed. Reference Al₂O₃, Ta₂O₅ and TiO₂ films grown onto both semiconductive Si and insulating quartz substrates were analysed comparatively. All the films studied were synthesized by atomic layer deposition method.

Keywords: X-ray microanalysis, hafnium dioxide, high-k oxides, thin film, mass thickness.

Introduction

The problems, connected with sample charging during electron probe irradiation used for imaging and elemental X-ray microanalysis of insulating materials, were marked already in the early stage of the use of the method, and have been tried to overcome by covering sample surface with various conductive grounded layers [1]. Recently, serious attempts have been made to use environmental and low-voltage scanning electron microscopes (SEM) for electron probe microanalysis (EPMA) of insulators without coating [2, 3]. Considerable problems are related especially to quantitative EPMA due to the buildup of strong electric fields in irradiated volumes, which seriously enhance scattering and energy losses of primary electrons. In the literature, one can find only a few papers dealing with the problems, mainly in bulk sample analysis [4-8]. In an earlier work we studied the problems of EPMA of thin titania (TiO_2) and hafnia (HfO_2) films deposited onto semiconductive Si-substrates [9]. We showed that the mass thickness calculated by thin film microanalysis programs for a HfO_2 film depends on primary electron energy, E_0 and that the deviating effect was much stronger for the HfO_2 films than for TiO_2 films. In this work we present additional microanalysis data of different insulating metal-oxide films on different substrates and show that the problem is most probably connected with the charge built up in the insulating films during electron probe bombardment. We also show the feasibility of using thin supported films, deposited simultaneously onto conductive and insulating substrates, as test samples for the studies on influence of sample charging affecting the EPMA results.

Experimental

The HfO₂, Al₂O₃, TiO₂ and Ta₂O₅ thin films studied in this work were grown by atomic layer deposition method using metal chlorides (HfCl₄, AlCl₃, TiCl₄, TaCl₅) and H₂O as precursors. The deposition temperatures ranged from 100 to 930°C while single crystal Si(100) and fused silica plates were used as substrates. The films grown on silica substrates were covered with ~10 nm thick Cr-layer.

The HfO₂ films studied were amorphous when grown at 225°C and lower temperatures and crystalline when grown at 300°C and higher temperatures. The reference Al₂O₃ films grown at temperatures below 600°C were amorphous while those deposited at higher temperatures contained nanocrystalline phase in addition to the amorphous one. The TiO₂ and Ta₂O₅ films used for EPMA studies were amorphous.

EPMA was carried through with an electron probe microanalyzer JXA-840A (JEOL) using WDS spectrometers. The sample charging effect was tested with an EDS spectrometer. Mass thickness of the films was determined measuring the relative intensity, k_m , of the characteristic lines of the elements containing in the films (Hf L_α or Hf M_α, Al K_α, Ti K_α, Ta L_α and Cl K_α), in substrate (Si K_α) and in coating layer (Cr K_α), using different beam energies, E_0 . The thin-film composition and mass thickness, t , as well as theoretical values of the analytical lines, k_c , of the films and substrates were calculated with the STRATAGEM program (SAMx) using parabolic model and taking into account secondary fluorescence of both characteristic and continuous radiation. In the calculations stoichiometric composition of oxides was assumed. The cross section of some samples was studied with HR-SEM Gemini 982 (Leo) at VTT in Espoo. In addition, leakage currents of some samples were measured using the set-up described earlier [10].

Results and Discussions

Figure 1 displays the differences between measured and calculated k -values, $\Delta k = k_m - k_c$, for amorphous HfO₂ films. The values of Δk were obtained with k_c calculated for all k_m , measured at different E_0 . As can be seen, Δk , especially that determined for Hf M _{α} and Hf L _{α} lines, depend most significantly on E_0 . The dependencies for Hf L _{α} and Si K _{α} have opposite signs. At lower energies $\Delta k(\text{H L}_\alpha) > 0$ and $\Delta k(\text{Si K}_\alpha) < 0$ while at higher energies $\Delta k(\text{H L}_\alpha) < 0$ and $\Delta k(\text{Si K}_\alpha) > 0$. Similar dependencies for another heavy element oxide (Ta₂O₅) and for light element oxides (Al₂O₃ and TiO₂) are shown in Fig. 1b. All these oxide were deposited on Si-substrates and they were amorphous. The Δk values determined for these oxides, especially for TiO₂, were markedly lower than those depicted in Fig. 1(a). The Δk versus E_0 dependencies of crystalline HfO₂ and Al₂O₃ films (not shown) were similar to the respective dependencies of amorphous films. However, the absolute Δk values were a little smaller for crystalline films when compared with corresponding values of amorphous films.

Figure 2 shows the mass thickness, t , as a function of E_0 determined for the HfO₂ films represented in Fig. 1(a). The t values calculated on the basis of Hf L _{α} as well as Hf M _{α} line intensities are presented on the graphs. The curves in figures correspond to the dependences $t \sim E_{0i}$, determined with k_{mi} values belonging to a single electron beam energy, E_{0i} . The horizontal lines show the t values calculated with all E_{0i} values remaining in the energy range determined by the line length. All the lines were calculated using k -values of hafnium generated in the layer, silicon generated in the substrate and emitted through the layer, or both hafnium and silicon. The graphs show, that the calculated mass thickness depends very much on E_0 , analytical lines used in analyses and also on the substrate conductivity. It must be pointed out, that the

variations of t , calculated for different E_0 decrease substantially with decreasing mass thickness of a film.

Earlier we supposed that the strong dependence observed between t and E_0 could be connected with the big difference of the mean atomic number of the film and substrate materials [9]. However, Pouchou [11] demonstrated that the Stratagem program works well with the metal hafnium films on Si-substrates. Thus, our supposition about the possibly strong influence of the X-ray generation function discontinuity on the layer-substrate interface was overstated.

It is known that negative charging of the film surface, which builds up a decelerating electric field for the primary electrons, is more probable during bombardment of insulators with electrons having $E_0 > 5$ keV [6]. This kind of charging must occur due to the energy cut-off in high-energy side of the continuous X-ray spectra. Our experiments showed that hafnia film deposited on Si-substrate was charged positively with ~ 600 V, < 100 V and 0 V at 5, 10 and 25 keV beams, respectively. The charging on the Ta_2O_5 films was of a similar magnitude. The Al_2O_3 film gave charges of ~ 400 V (with a weak tail up to 1.4 kV), -100 V and -700 V, for 5, 10 and 25 keV beams, respectively. Thus, an accelerating but not a decelerating field exists above the HfO_2 and Ta_2O_5 films in the E_0 range used for EPMA. In case of the Al_2O_3 films a relatively small decelerating field exist at higher E_0 values. The difference in charging of the Al_2O_3 , HfO_2 and Ta_2O_5 films deposited on Si-substrate can be influenced by the difference in their conductivity, which is lowest for Al_2O_3 and increases in the line for HfO_2 , and especially for Ta_2O_5 and TiO_2 . At the same time, significant difference exists in their energy band structures: the barrier for both electrons and holes between the substrate and layers. The conduction band offset with Si is much higher in the case of Al_2O_3 layer than in the case

of HfO₂, Ta₂O₅ and TiO₂. The respective offset values are 2.8, 1.5, 0.3 and 0.05 V [12]. Thus, the charge movements inside layer and between the substrate and layer are much more inhibited in alumina, than in case of other film materials studied in this work. Nevertheless, greater $\Delta k(E_0)$ values and stronger dependences of $t \sim E_0$ exist for HfO₂ and Ta₂O₅ than for Al₂O₃. The corresponding effects were the weakest in the TiO₂ films (Fig.1b).

The existence of small decelerating or accelerating fields above the film surface are not the only likely reasons to the disturbance of the primary electron travel in the insulating samples. Probably, the strong $\Delta k(E_0)$ effect is also (or mainly) caused by some inner layer local electric fields, involved by electron/hole traps [6]. For getting better knowledge about the charging mechanisms more complex investigations are needed. Comparison of mass thickness of some hafnia films, determined with RBS [13] and EPMA has shown that better coincidence occurs for t values, which were calculated only with Hf L _{α} k -values of lower E_0 part, and adding the data of silicon as the substrate element lowers t values too much. At the same time determined with EPMA and RBS content of chlorine residue in the films gave coincident results.

In conclusion we can say, that the EPMA is a suitable microanalysis method for determination of local elemental composition for insulating bulk and layered materials. The precision of the analysis can remain lower than for conductive samples, if the k -value relative misfits $\Delta k/k$ are too large. One can consider the determination of mass thickness of insulating layer as a much bigger problem. More experimental data from complex comparative measurements and model calculations are needed for safely using the microanalysis method for this class of samples.

Acknowledgments

The authors are thankful to Dr. Aleks Aidla Mrs. A. Kiisler for the help in sample preparation and to Peeter Ritslaid for technical assistance. The studies were supported by Estonian Science Foundation (Grants No. 5032, 5861 and 5024).

References

1. P. Echlin, In: *Proc. Scanning Electron Microscopy*, v.1. **1978**, SEM Inc., AMF O'Hare, IL 60666, USA, 109-132, and references therein.
2. E. D. Boyes, *Microsc. Microanal.* **2000**, *6*, 307-316.
3. D. E. Newbury, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2002**, *107*, 567-603; *ibid.* 605-619.
4. J. D. Brown, *Spectrochim Acta, Part B*, **1983**, *38*, 1411-1419.
5. G. F. Bastain, H. J. M. Heijligers, In: *Electron Probe Quantification*, K. F. J. Heinrich, D. E. Newbury, eds., **1991**, Plenum Press, NY, 163-175.
6. J. Casaux, *X-Ray Spectrometry*, **1996**, *25*, 265-280.
7. O. Jbara, B. Porton, D. Mouze, J. Cazaux, *X-Ray Spectrometry*, **1997**, *26*, 291-302.
8. N. Ghorbel, S. Fakhfakh, O. Jbara, et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2005**, *38*, 1239-1247.
9. V. Sammelselg, J. Aarik, A. Aidla, et al. *J. Anal. Spectrom.* **1999**, *14*, 523-527.
10. K. Kukli, M. Ritala, M. Leskelä, *Proc. Electrochem. Soc.* **1997**, *97-25*, 1137-1144.
11. J.L. Pouchou. *Mikrochimica Acta* **2002**, *138*, 133-152.
12. J. Robertson, *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *190*, 2-10.
13. V. Sammelselg, E. Rauhala, K. Arstila, et al. *Mikrochimica Acta*, **2002**, *139*, 165-169.

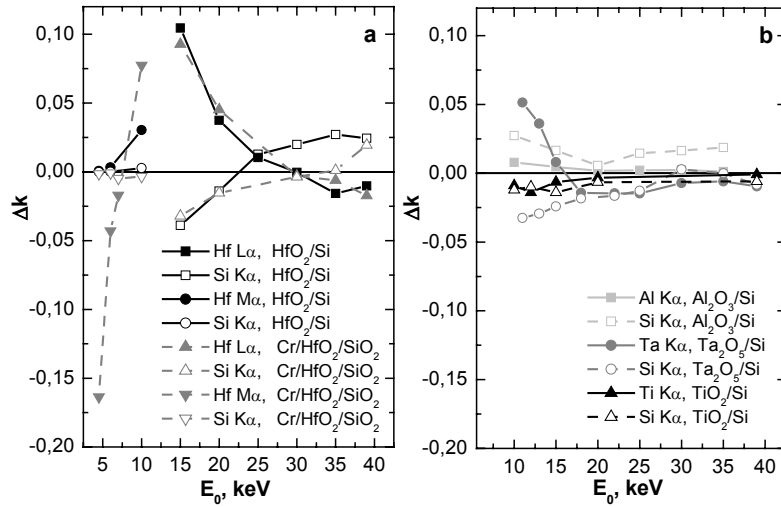


Fig. 1. Dependence of measured and calculated relative intensities, Δk , on E_0 , of layer and substrate analytical lines for (a) $\text{HfO}_2/\text{Si}(100)$ and $\text{Cr}/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ structures and (b) for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$, $\text{TiO}_2/\text{Si}(100)$ and $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Si}(100)$ structures.

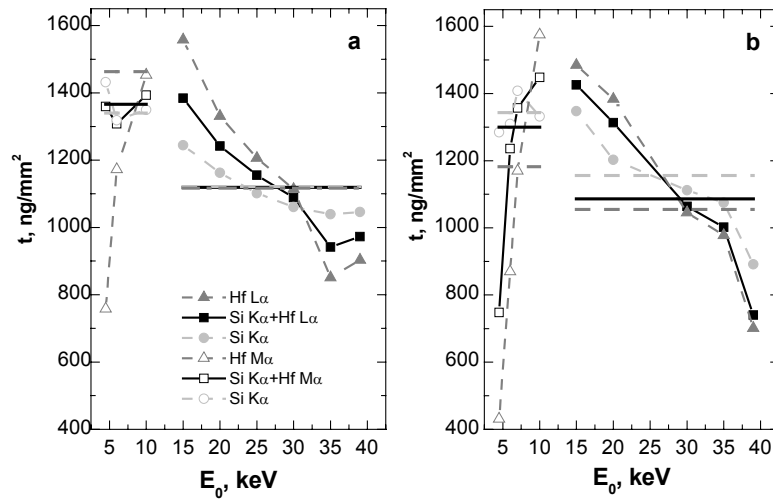


Fig. 2. Variation of calculated mass thickness values, t , on primary electron energy, E_0 , used for k -value measurements of the hafnia films shown on fig. 1a. The film was, (a) deposited on Si substrate, (b) deposited on quartz substrate and covered with thin Cr layer. The horizontal lines show t values calculated for a set of $k(E_0)$.

