

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ЮЖНО-РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ (НПИ) ИМЕНИ М.И. ПЛАТОВА

---

*на правах рукописи*



ИРХА Владимир Александрович

**ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ  
АМОРФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Чеботарев С.Н.

Новочеркасск – 2016

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	12
1.1 Электронно-стимулированная кристаллизация.....	12
1.1.1 Эффект электронной стимуляции .....	12
1.1.2. Взаимодействие электронов с твердым телом .....	13
1.1.3. Диссоциация прекурсора под действием электронов .....	16
1.1.4 Поверхностные процессы .....	19
1.2 Модели электронно-стимулированной кристаллизации.....	21
1.2.1 Модель Кристи .....	21
1.2.2 Модель Шуера-Купса.....	24
1.2.3 Модель Реймера .....	26
1.2.4 Имитационные модели.....	28
1.3 Экспериментальные исследования электронно-стимулированной кристаллизации .....	30
1.3.1 Материалы для электронно-стимулированной кристаллизации .....	30
1.3.2 Обоснование выбора модельного материала.....	32
1.3.3 Состояние исследований электронно-стимулированной кристаллизации углерода .....	33
1.4 Выводы по главе 1 .....	39
ГЛАВА 2 МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР .....	41
2.1 Аналитическая модель электронно-стимулированной кристаллизации.....	41
2.2 Моделирование пространственного распределения первичных и вторичных электронов методом Монте-Карло.....	48
2.2.1 Моделирование «быстрых» электронов.....	49

2.2.2 Моделирование «медленных» электронов.....	52
2.2.3 Моделирование каскадной эмиссии электронов .....	54
2.2.4 Результаты моделирования энергетического и пространственного распределения вторичных электронов вблизи поверхности.....	55
2.3 Оценка сечений ионизации и диссоциации углеводородных молекул.....	61
2.4 Оценка времени адсорбции и коэффициента поверхностной диффузии углеродсодержащих молекул ростового вещества.....	65
2.5 Двумерная имитационная модель электронно-стимулированной кристаллизации.....	69
2.6 Выводы по главе 2 .....	71
<b>ГЛАВА 3. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОННО- СТИМУЛИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ .....</b>	<b>73</b>
3.1 Требования к технологическому оборудованию .....	73
3.2 Вакуумная система.....	74
3.2.1 Форвакуумный насос .....	76
3.2.2 Турбомолекулярный насос .....	77
3.2.3 Система контроля давления.....	79
3.3 Электронная пушка .....	80
3.3.1 Электронная оптика .....	82
3.3.2 Сферическая и хроматическая аберрация.....	83
3.3.3 Астигматизм линз.....	85
3.4 Калибровка электронной пушки .....	86
3.5 Методы исследования аморфных углеродных наноструктур .....	89
3.5.1 Электронная микроскопия .....	89
3.5.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния .....	93
3.6 Ростовая установка РЭМ FEI Quanta 200.....	95
3.7 Выводы по главе 3 .....	98

ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР.....	100
4.1 Кинетика процесса электронно-стимулированной кристаллизации.....	100
4.1.1 Прекурсоры.....	100
4.1.2 Энергия электронного пучка.....	102
4.1.3 Ток электронного пучка.....	110
4.2 Исследование степени аморфности.....	112
4.2.1 Общие сведения о гидрогенизированном аморфном углероде.....	112
4.2.2 Влияние энергии электронов на степень аморфности.....	113
4.3 Применение электронно-стимулированной кристаллизации.....	118
4.3.1 Позиционные метки.....	118
4.3.2 Прецизионные датчики для атомно-силовой микроскопии.....	120
4.3.3 Проводящие наноконтакты.....	122
4.4 Выводы по главе 4.....	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	127
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	130

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность диссертационного исследования

Основными методами получения наноструктур являются молекулярно-лучевая эпитаксия [1] и газофазное осаждение [2], а также их многочисленные вариации. Физической причиной формирования наноструктур выступает релаксация механических напряжений, возникающих из-за несоответствия параметров кристаллических решеток подложечного и осаждаемого материалов. Принцип минимума энергии системы «напряженный слой - подложка» приводит к образованию когерентно-напряженных островковых структур. Такой механизм формирования наноструктур известен под именем метод Странского-Крастанова [3]. К достоинствам самоорганизованного роста наноструктур при использовании указанных эпитаксиальных методов является хорошая контролируемость условий для получения нанослоев и массивов островковых структур заданных размеров и состава.

Однако этими ростовыми методами принципиально невозможно получить отдельные индивидуальные наноструктуры и, тем более, управлять в режиме *in-situ* направлением их роста и формой. Одним из возможных подходов в решении обозначенной проблемы может стать метод электронно-стимулированного кристаллизации, состоящий в разложении сложных молекул газа-прекурсора на летучую и нелетучую компоненты под действием электронного пучка [4]. Впервые, по-видимому, эффект электронно-стимулированного роста аморфной углеродной наноструктуры наблюдал в 1934 г. Стюард, обнаруживший углеродные отложения на частях управляющей системы электромагнитных линз сканирующего электронного микроскопа [5]. Спустя тридцать лет Кристи [6], а также независимо от него Бэйкер [7] использовали этот в общем-то негативный эффект для получения проводящих углеродных пленок. Источником ростового вещества в их экспериментах являлись углеродсодержащие пары масляных вакуумных насосов. В 90-х годах прошлого века для получения наноструктур методом электронно-стимулированного роста было предложено искусственно

вводить в ростовую камеру газы, молекулы которых при разложении образуют нелетучий осадок нужного химического состава [8].

К настоящему времени наиболее исследованы процессы электронно-стимулированной кристаллизации вольфрама. Для его кристаллизации использовались два прекурсора  $W(CO)_6$  [9] и  $WF_6$  [10]. В дополнение к вольфраму, достаточно хорошо исследована электронно-стимулированная кристаллизация ряда металлов: родия [11], железа [12], кобальта [13], платины [14], меди [15], палладия [16], алюминия [17], молибдена [18], осмия [19], никеля [20]. Однако, следует отметить, что, хотя углеродные наноструктуры были получены одними из первых [5], но механизм разложения сложных углеводородных молекул и кинетика процесса электронно-стимулированной кристаллизации еще недостаточно изучен, в особенности, не исследованы закономерности роста аморфных углеродсодержащих наноструктур. С практической точки зрения такие углеродные структуры интересны тем, что имеют широкий спектр применения: могут быть использованы для восстановления литографических масок [21], получения мощных эмиттеров электронов [22], зондовых датчиков [23]. Учитывая высокую научную значимость и практическую ценность, изучение закономерностей электронно-стимулированной кристаллизации аморфных углеродных наноструктур является актуальной научной задачей.

**Цель диссертационной работы** состоит в изучении физических закономерностей электронно-стимулированной кристаллизации аморфных углеродных наноструктур из изопарафиновых и нафтеновых прекурсоров и исследовании их свойств.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработать лабораторные методики получения и исследования особенностей электронно-стимулированной кристаллизации в зависимости от энергии первичных электронов, тока пучка и состава углеводородного прекурсора.

2. Создать имитационную модель электронно-стимулированного роста, основанную на расчете траекторий движения первичных электронов и процессов генерации вторичных и обратно-отраженных электронов, а также учитывающую особенности стимулированной диссоциации углеводородных молекул  $C_xH_y$ .

3. Экспериментально изучить кинетику процесса кристаллизации углеродных наноструктур и исследовать влияние состава прекурсора, энергии первичных электронов и ионного тока на аморфность углеродных наноструктур.

4. Провести анализ прикладных возможностей метода электронно-стимулированной кристаллизации и разработать методики получения позиционных меток, прецизионных зондовых датчиков и проводящих наноконтактов.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Имитационная модель электронно-стимулированной кристаллизации углеродных наноструктур, основанная на расчете траекторий движения первичных электронов, вторичных и обратно-отраженных электронов, учете особенностей диссоциации углеводородных молекул  $C_xH_y$ . Нормированные функции распределения вторичных электронов по энергиям, угловые распределения и коэффициенты эмиссии вторичных и обратно-отраженных электронов.

2. Повышение энергии электронного пучка в интервале  $E = 0,5 - 30$  кэВ при фиксированном токе пучка  $I = 500$  пА и парциальном давлении прекурсора 130 Па приводит к уменьшению установившегося диаметра наноструктур с 27 нм до 9 нм для изопарафинового прекурсора и с 34 нм до 12 нм для нафтенового прекурсора, что обусловлено снижением интегрального коэффициента выхода и сужением пространственной области формирования вторичных электронов при большей энергии. Линейная скорость в отличие от диаметра напротив растет с повышением энергии, достигая максимальных значений при 30 кэВ.

3. При токах электронного пучка выше 1750 пА для изопарафинового прекурсора и 2500 пА для нафтенового прекурсора скорость процесса кристаллизации углеродных наноструктур лимитируется не потоком электронов, вызывающих диссоциацию молекул прекурсора, а потоком самого прекурсора. При

фиксированном давлении в 130 Па максимально достижимая объемная скорость кристаллизации для изопарафинового прекурсора составила  $27 \cdot 10^3$  нм<sup>3</sup>/мин; для нафтенового прекурсора –  $55 \cdot 10^3$  нм<sup>3</sup>/мин.

4. Доля водорода в выращенных аморфных углеродных наноструктурах зависит от энергии первичных электронов и состава прекурсора. При низких энергиях

$E = 0,5 - 1$  кэВ наблюдается максимальное содержание водорода, достигающее для изопарафинового прекурсора – 48% и для нафтенового прекурсора – 41%. При энергиях выше  $E > 10$  кэВ доля водорода снижается и в дальнейшем не изменяется при повышении энергии для обоих типов прекурсоров.

5. Методики получения позиционных меток и зондовых датчиков для атомно-силовой микроскопии. Способ формирования проводящих наноконтактов, обладающих удельным сопротивлением для изопарафинового прекурсора  $6,2 \cdot 10^{-5}$  Ом·м, для нафтенового прекурсора  $-2,1 \cdot 10^{-4}$  Ом·м.

#### **Научная новизна:**

– разработана имитационная модель электронно-стимулированной кристаллизации, основанная на расчете траекторий движения первичных электронов, учете генерации вторичных и обратно-отраженных электронов и особенностей диссоциации углеводородных молекул;

– рассчитаны гистограммы радиального и латерального распределений отраженных и вторичных электронов под действием первичного электронного пучка с энергией меньше 30 кэВ;

– предложены аналитические выражения для оценки сечений диссоциации углеводородных молекул  $C_xH_y$  в широком энергетическом диапазоне;

– получены экспериментальные результаты, характеризующие кинетику процесса электронно-стимулированной кристаллизации в зависимости от энергии и тока пучка для двух типов углеводородных прекурсоров – изопарафинового и нафтенового;



– исследовано влияние энергии первичных электронов на процентное содержание водорода в выращиваемых наноструктурах и степень их аморфности для обоих типов углеводородных прекурсоров;

– изучено влияние энергии первичных электронов на электрическое сопротивление углеродных наноструктур.

#### **Практическая значимость:**

– разработана лабораторный способ выращивания углеродных наноструктур диаметром менее 10 нм методом электронно-стимулированной кристаллизации из углеродсодержащих прекурсоров;

– создана методика нанесения позиционных меток на заданном участке поверхности для ее последующего исследования методами атомно-силовой или туннельной микроскопии. Показано, что форму, линейные размеры и высоту нанометок можно управляемо изменять в широком диапазоне от нескольких нанометров до сотен нанометров;

– предложена методика и изготовлены прецизионные датчики для атомно-силовой микроскопии.

– осуществлено формирование проводящих углеродных наноконтактов, получаемых методом электронно-стимулированной кристаллизации в режиме *in-situ*, имеющих низкое удельное сопротивление.

#### **Личный вклад автора**

Постановка цели и задач диссертационного исследования и обсуждение полученных результатов проведены совместно с научным руководителем. Личный вклад соискателя состоит в разработке лабораторной методики исследования электронно-стимулированной кристаллизации, моделировании процесса кристаллизации аморфных углеродных наноструктур, исследовании кинетики электронно-стимулированного роста углеродных наноструктур, получении и измерении характеристик экспериментальных образцов, подготовке основных публикаций по тематике диссертационной работы.

#### **Степень достоверности**

Достоверность полученных результатов подтверждается:

- применением математических моделей, согласующимися с результатами проведенных экспериментальных исследований и литературными данными;
- взаимосогласующимися результатами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, масс-спектропии, рентгеновского энергодисперсионного микроанализа спектроскопии комбинационного рассеяния, атомно-силовой микроскопии;
- использованием авторских разработок решений при выполнении научно-исследовательских работ по грантам Российского фонда фундаментальных исследований №15-08-06181, Федеральных целевых программ – соглашение о предоставлении субсидии № 14.576.21.0033, фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере ГК №6809р/9376.

### **Апробация результатов**

Результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научных конференциях, выставках и семинарах: Всероссийский смотр-конкурс научно-технического творчества студентов высших учебных заведений «Эврика 2006», г. Новочеркасск, 20-26 ноября 2006 г.; III Научно-практическая конференция «Нанотехнологии – производству 2006», Фрязино, 2006 г.; 56-я Научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, научных работников, студентов и аспирантов, г. Новочеркасск 2007 г.; Всероссийский смотр-конкурс научно-технического творчества студентов высших учебных заведений «Эврика 2009», г. Новочеркасск, декабрь 2009 г.; Международная научно-техническая конференция «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ-10)», г. Санкт-Петербург, 22-24 сентября 2010 г.; III Международный форум по нанотехнологиям «Роснанотех 2010», г. Москва, 1-3 ноября 2010 г.; IV Российско-Китайская конференция «Двухстороннее научно-образовательное сотрудничество вузов России и Китая», г. Москва, 16-18 ноября 2010 г.; VII Международный семинар «Физико-математическое моделирование систем», г. Воронеж, 26-27 ноября 2010 г.; Всероссийский смотр-конкурс научно-технического творчества студентов высших учебных заведений «Эврика 2010», г. Новочеркасск, декабрь 2010 г.;

Всероссийская научная школа «Микроэлектронные информационно-управляющие системы и комплексы», г. Новочеркасск, 5-7 сентября 2011 г.; VI Международная научно-практическая конференция «Новые материалы и технологии их получения», г. Новочеркасск, 15 октября 2012 г.; 61-я научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, научных работников, аспирантов и студентов: результаты исследований 2012, г. Новочеркасск, 10 декабря 2012 г.

### **Публикации**

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 24 научных работах, в том числе, 7 статей в журналах ВАК и Scopus и 1 патент РФ.

### **Структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы. Содержание диссертации изложено на 140 страницах, включая 55 рисунков, 4 таблицы. Список литературы содержит 103 источника.

## ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Электронно-стимулированная кристаллизация

#### 1.1.1 Эффект электронной стимуляции

Эффект электронно-стимулированной кристаллизации заключается в разложении молекул, осажденных на поверхности твердого вещества, под действием ускоренного пучка электронов [24]. Сущность описываемого процесса продемонстрирована рисунком 1.1. Молекулы прекурсора осаждаются на поверхность твердого тела. Падающий электронный пучок, обладая достаточной энергией, разлагает молекулы-прекурсора на две составляющие: твердотельную, закрепляющуюся на поверхности, и газовую, которая возвращается в рабочую камеру экспериментальной установки и удаляется из ростовой зоны вакуумной системой. Управление процессом кристаллизации в условиях контролируемого потока газа- прекурсора осуществляется варьированием параметров электронного пучка: энергия бомбардирующих электронов, диаметр пучка, угол падения, скорость смещения пучка.

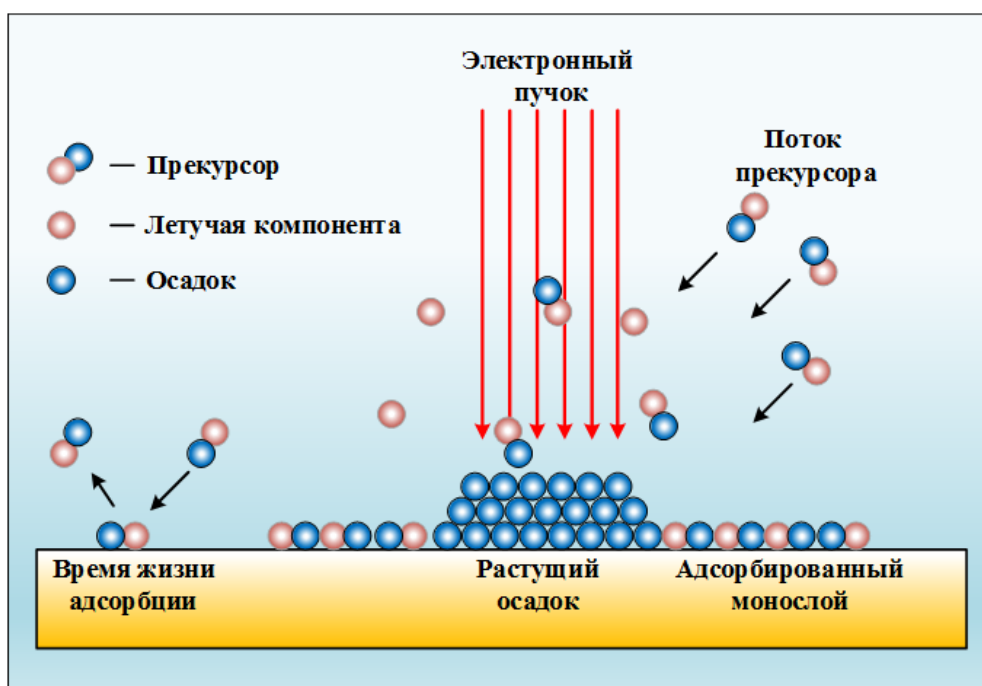


Рисунок 1.1 – Схема процесса электронно-стимулированной кристаллизации

Принципиально описанный эффект электронно-стимулированной кристаллизации может быть использован для создания современного метода управляемого создания наноструктур заданной формы и состава. Латеральные размеры выращиваемых наноструктур лимитируются диаметром электронного пучка, который в современных электронных микроскопах и электронных нанолитографах составляет несколько ангстрем. Кроме того, метод электронно-лучевой кристаллизации может быть использован также для выращивания тонкопленочных планарных структур.

Первые упоминания об эффекте электронно-стимулированной кристаллизации относятся к первой половине XX века. В работах [25-26] отмечается эффект загрязнения поверхности твердых тел, находящихся в вакууме, при облучении потоком ускоренных электронов. Загрязнение проявляется в виде образования тонкой пленки. В 60-х годах прошлого века было установлено, что состав растущих пленок преимущественно представлен атомами углерода [27]. Ростовым веществом являлись углеводородные молекулы паров вакуумного масла, которые распадались под действием электронного пучка [28]. В интервале от 100 эВ до 1 МэВ наблюдалось, что скорость роста структур уменьшалась при повышении энергии [29]. Это связывают с увеличением ионизационной способности первичного электронного пучка. Эффект электронной стимуляции также использовался для псевдо-фотографической фиксации электронного пучка на металлической подложке [30].

### **1.1.2. Взаимодействие электронов с твердым телом**

Понимание механизма электронно-стимулированной кристаллизации невозможно без предварительного рассмотрения взаимодействия ускоренных электронов с поверхностью твердого тела. Падение первичного электрона инициирует в приповерхностных слоях подложки процессы упругого и неупругого взаимодействия. Электроны обладают малой массой в сравнении с массой атомов подложки и не могут вызвать их заметного смещения и, как

следствие, не создают дефекты кристаллической решетки. Однако, такие электроны могут инициировать химические реакции. На рисунке 1.2 показаны процессы, которые могут происходить при взаимодействии падающего электрона с твердым телом.

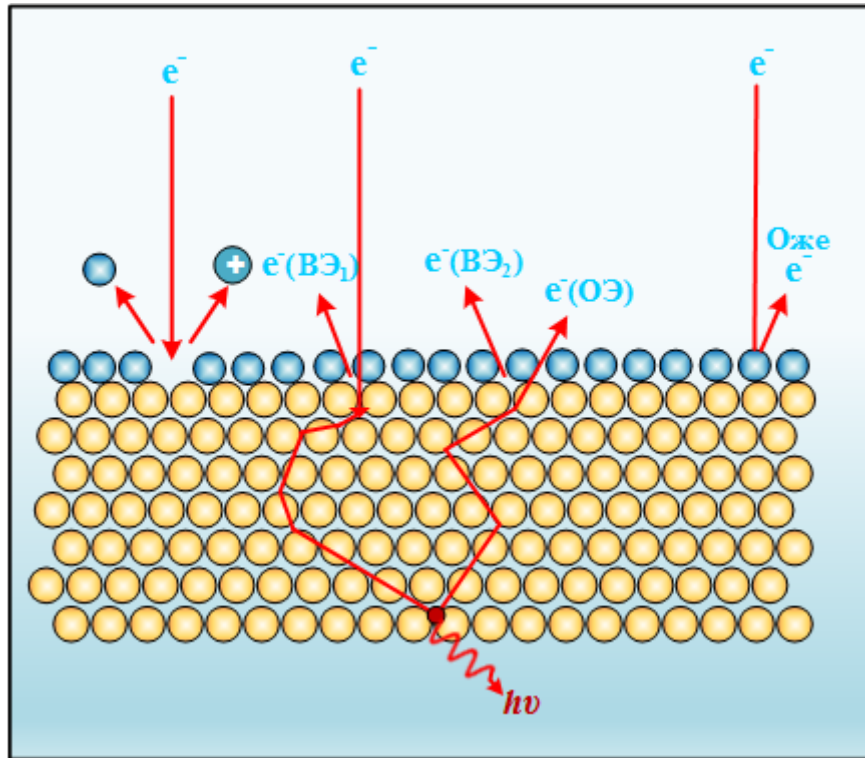


Рисунок 1.2 – Процессы, происходящие в приповерхностном слое, при бомбардировке первичными электронами

Первичный электрон может либо упруго отразиться от поверхности, либо может испытать неупругое рассеяние с образованием двух типов вторичных электронов. Вторичные электроны первого типа ( $SE_1$ ) создаются падающим электроном. В то время как, вторичные электроны второго типа ( $SE_2$ ) формируется одним из электронов каскада, инициированного первичным электроном. Первичный электрон, испытав серию взаимодействий, может вернуться к поверхности и выйти за ее пределы. Такие электроны называются обратно-отраженными. Первичный электрон также может вызвать эмиссию оже-электронов. Коэффициенты эмиссии вторичных и обратно-отраженных электронов и распределения их по энергиям зависят, прежде всего, от материала подложки и энергии первичных электронов. На рисунке 1.3 показаны результаты

численного моделирования, полученные Беллом [31]. Авторы моделировали энергетическое распределение вторичных и обратно-отраженных электронов при падении на вольфрамовую пластину 20 000 электронов с энергиями в 1 и 5 кэВ. Отрезок дискретизации на котором производилось суммирование электронов по энергиям составлял 1 эВ.

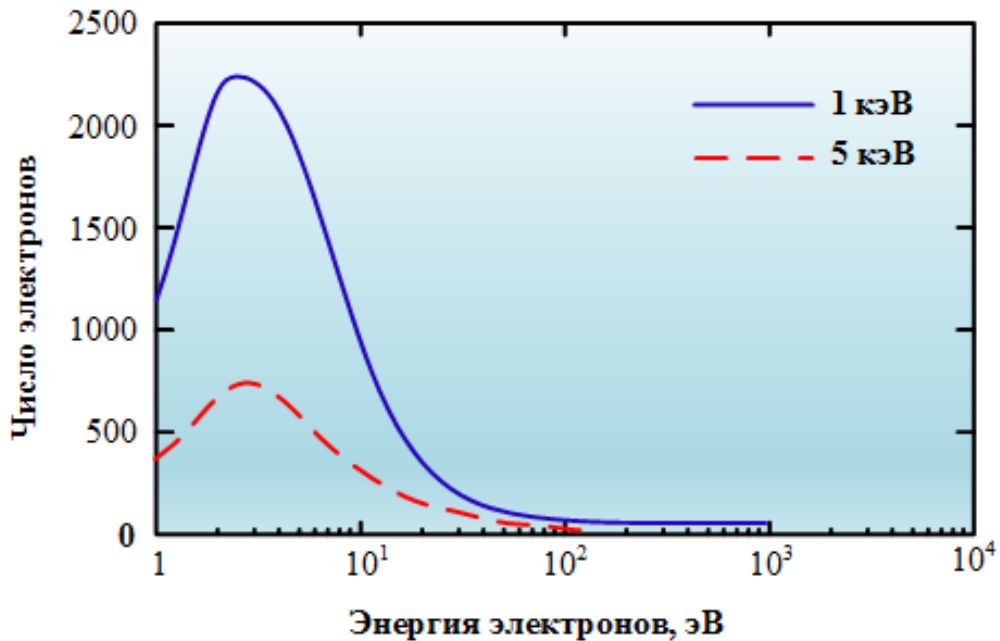


Рисунок 1.3 – Энергетическое распределение коэффициента выхода вторичных и обратно-отраженных электронов с поверхности вольфрама

Интегральный коэффициент эмиссии для вторичных электронов, созданных первичным пучком с энергией 1 кэВ составил 1,02. Для энергий первичного пучка 5 кэВ этот коэффициент снизился до 0,34. Интегральный коэффициент для обратно-отраженных электронов напротив продемонстрировал рост с 0,47 для энергии первичных электронов 1 кэВ до 0,81 при энергии 5 кэВ. Диаметр области эмиссии вторичных электронов первого типа ( $SE_I$ ) примерно в пять раз превышал длину свободного пробега. Для вольфрама длина свободного пробега электронов примерно равна 1 нм. Диаметры площадок эмиссии обратно-отраженных и вторичных электронов второго типа ( $SE_{II}$ ) прямо пропорционально зависят от энергии падающих первичных электронов и обратно пропорциональны объемной плотности и атомному номеру материала подложки. Эту эмпирическую

закономерность подтверждает рисунок 1.4 на котором приведены результаты имитационного моделирования траекторий движения электронов внутри пластин из вольфрама и диоксида кремния.

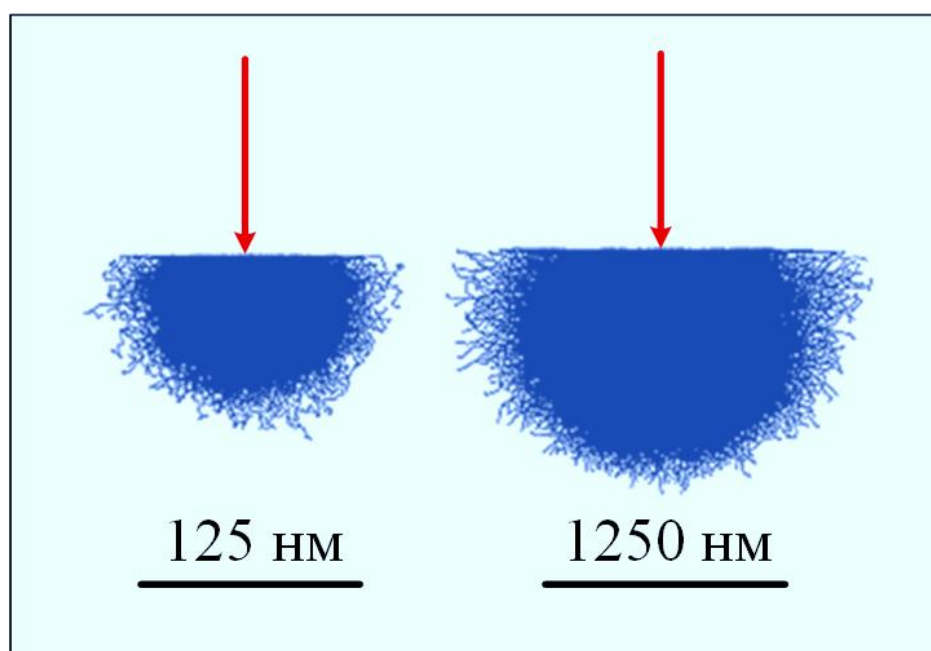


Рисунок 1.4 – Траектории движения электронов внутри W (слева) и SiO<sub>2</sub> (справа)

Моделирование проводилось для 10 000 первичных электронов с энергией 5 кэВ. Плотность вольфрама равна  $19,7 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, плотность диоксида кремния –  $2,2 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Атомная масса вольфрама составляет 74, усредненный атомный номер SiO<sub>2</sub> равен 10,81.

Результаты моделирования, обобщенные рисунками 1.3 и 1.4, указывают на то, что при исследовании процесса электронно-стимулированной кристаллизации важно знать пространственное и энергетическое распределение первичных, вторичных и отраженных электронов. Кроме того, важно также понимание механизма взаимодействия электронов всех типов с молекулами-прекурсорами. Краткому рассмотрению последнего вопроса посвящен следующий параграф.

### 1.1.3. Диссоциация прекурсора под действием электронов

Ранее был описан механизм поведения первичного электрона на поверхности твердого тела или в его приповерхностном слое. Здесь остановимся



на деталях взаимодействия электрона с молекулами газа прекурсора, адсорбированного на поверхности твердого тела. На рисунке 1.5 показаны возможные результаты воздействия ускоренного электрона, проконтактировавшего с прекурсором.

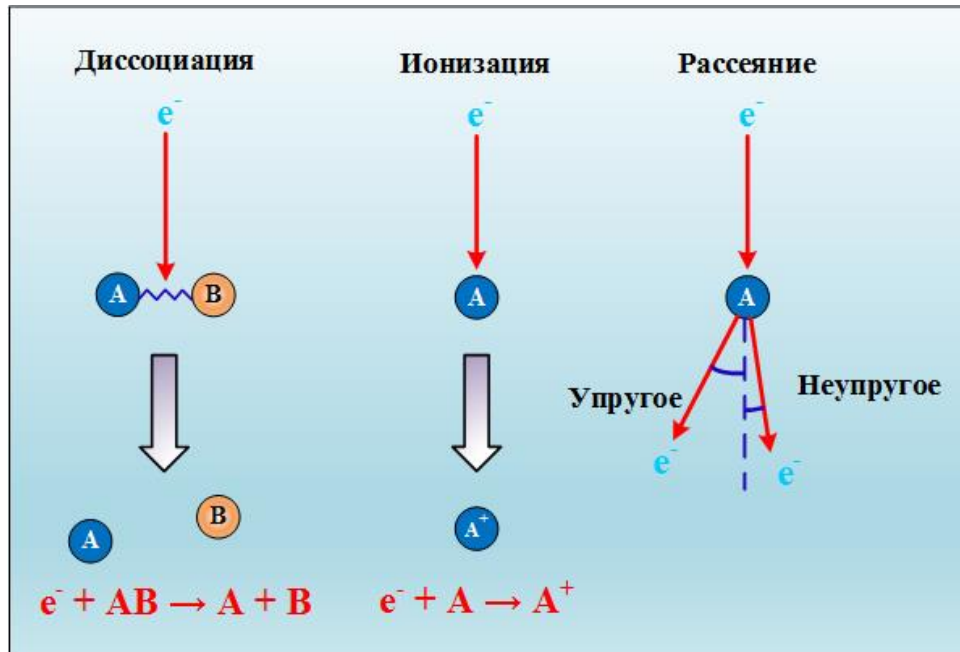


Рисунок 1.5 – Механизмы взаимодействия электрона с адсорбатом-прекурсором

В основе эффекта электронно-стимулированной кристаллизации лежит диссоциация молекул-прекурсора (AB) на две составляющие (A и B). При этом первая компонента диссоциировавшей молекулы закрепляется на поверхности (A), другая компонента (B) – удаляется. Помимо этого, возможен захват электрона с последующей ионизацией. В тонком слое адсорбата наблюдаются также ранее описанные процессы упругого и неупругого рассеяния. Пространственный угол, внутри которого происходит упругое рассеяние, значительно больше аналогичного угла для неупругого рассеяния [32]. Неупругое рассеяние проявляется в виде уже упомянутых процессов диссоциации и ионизации, а также вращения и колебаний молекул.

Скорость электронно-стимулированной диссоциации  $R_{\text{dis}}$  адсорбированного прекурсора выражается через сечение-диссоциации  $\sigma_{\text{dis}}$  и поток первичных электронов  $f_e$ :

$$R_{dis} = \sigma_{dis} f_e, \quad (1.1)$$

Сечение диссоциации, в свою очередь, является функцией энергии электронов. Очевидно, что диссоциация имеет место не при любой энергии электронов. При достаточно малых энергиях падающих электронов диссоциация не наблюдается. Поэтому сечение диссоциации имеет некоторое пороговое значение ниже которого диссоциация не происходит. Величина порогового значения сопоставима с величиной энергии разрываемых связей в молекуле-прекурсоре. Увеличение энергии электронов должно вначале приводить к усилению диссоциации, а затем по достижению некоторого максимального значения к ее ослаблению. Высказанные рассуждения нашли подкрепление в экспериментальных работах [33, 34], в которых исследовалось сечение диссоциации гексафторида вольфрама  $WF_6$ , адсорбированного на поверхности вольфрама, под действием ускоренного пучка первичных электронов. Рисунок 1.6 отражает зависимость нормализованного сечения диссоциации  $WF_6$  от энергии электронов.

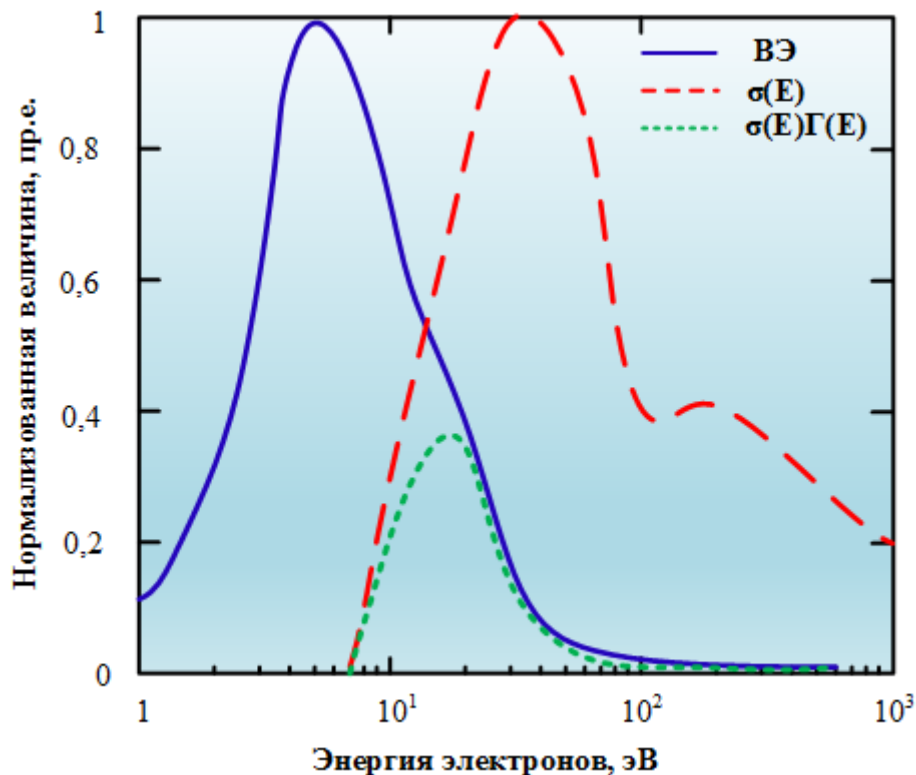


Рисунок 1.6 – Энергетическая зависимость сечения диссоциации  $WF_6$

На рисунке также показано энергетическое распределение коэффициента выхода вторичных электронов из вольфрамовой пластины. Также представлена зависимость скорости диссоциации гексафторида вольфрама. Из рисунка видно, что порог диссоциации лежит внутри энергетического интервала вторичных электронов, т.е. помимо первичных электронов реакции диссоциации могут быть инициированы также и вторичными электронами. Следовательно, необходимо при моделировании процесса электронно-стимулированной кристаллизации необходимо учитывать и вторичные электроны. Кроме того, вторичные электроны могут стать причиной пространственного размытия диаметра, растущей наноструктуры.

#### 1.1.4 Поверхностные процессы

Поведение молекул-прекурсора на поверхности подложки наглядно иллюстрируется рисунком 1.7. Приближаясь к поверхности твердого тела, молекула-прекурсор физически адсорбируется. Молекулы, находящиеся в таком состоянии, в эпитаксиальной технике часто называют адатомами [35]. Адатомы подвержены поверхностной миграции. В конечном итоге адатомы могут либо десорбироваться обратно, либо подвергнуться хемосорбции, если материал подложки допускает такой процесс. Тем самым при количественном анализе процесса электронно-стимулированного роста необходимо также учитывать и описанные процессы.

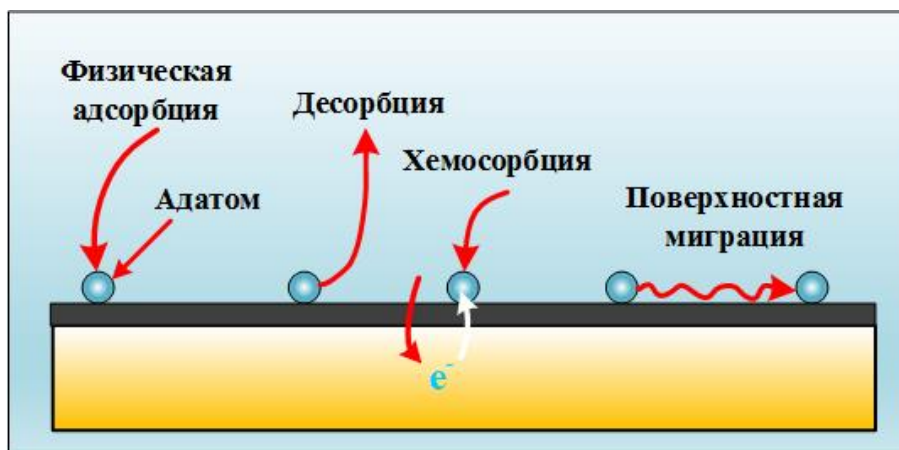


Рисунок 1.7 – Поверхностные процессы взаимодействия молекулы-прекурсора

Поток газа-прекурсора к поверхности подложки можно оценить, воспользовавшись молекулярно-кинетической теорией. При заданном давлении газа  $P$  и температуре  $T$  поток ростового вещества  $f_{mol}$  можно найти из уравнения:

$$f_{mol} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}, \quad (1.2)$$

где  $m$  - масса молекулы,  $k$  – постоянная Больцмана.

Поверхностная плотность  $\rho_{ad}$  адсорбированных атомов может быть оценена, если известно время адсорбции  $\tau_a$ :

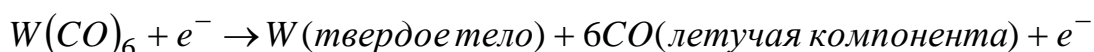
$$\rho_{ad} = f_{mol}\tau_a, \quad (1.3)$$

Время адсорбции можно  $\tau_a$  достаточно хорошо подчиняется экспоненциальному закону:

$$\tau_a = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{E_{des}}{kT}\right), \quad (1.4)$$

здесь  $\nu$  – частота, по порядку величины сравнимая с частотой вибрации молекулы,  $E_{des}$  – энергия десорбции. Видно, что скорость электронно-стимулированной кристаллизации лимитируется временем адсорбции молекул-прекурсора. Одним из вариантов ускорения процесса кристаллизации является снижение температуры подложки [34].

Десорбция летучей компоненты, образованной путем электронно-стимулированной диссоциации молекул-прекурсора, еще один важный процесс, требующий отдельного рассмотрения. В идеальном случае летучая компонента должна десорбироваться после диссоциации. Зачастую на практике летучая компонента может адсорбироваться на поверхности растущей структуры. Рассмотрим пример электронно-стимулированной кристаллизации вольфрама из гексакарбонила вольфрама:



Гексакарбонил вольфрама под действием ускоренного электрона разлагается на металлический вольфрам, внедряющийся в растущую структуру, и шесть молекул оксида углерода, удаляемых вакуумной системой. В случае, если

диоксид углерода недостаточно быстро десорбируется, то углерод и кислород встраиваются в растущую вольфрамовую структуру, образуя трехкомпонентное соединение типа  $W_xC_yO_z$  [36].

Поверхностная диффузия, в дополнение к процессам адсорбции и десорбции, также влияет на кинетику процесса электронно-стимулированной кристаллизации. Кроме того, поверхностная диффузия ограничивает скорость процесса кристаллизации и минимальные размеры выращиваемых наноструктур [36]. Диффузионное расстояние  $\langle x \rangle$ , на которое могут мигрировать атомы за время адсорбции  $\tau_a$  находится из выражения:

$$\langle x \rangle = \sqrt{D\tau_a}, \quad (1.5)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии, равный:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_{diff}}{kT}\right), \quad (1.6)$$

здесь  $E_{diff}$  – энергия активации поверхностной диффузии,  $D_0$  – коэффициент.

Таким образом, из проведенных рассуждений следует, что массопереносом прекурсора в процессе электронно-стимулированной кристаллизации в общем случае можно управлять изменением парциального давления и температуры, а составом – подбирая прекурсоры, разлагающиеся на летучую компоненту с высокими коэффициентами десорбции.

## 1.2 Модели электронно-стимулированной кристаллизации

### 1.2.1 Модель Кристи

Скорость формирования углеродсодержащей структуры на поверхности подложки при электронно-стимулированной кристаллизации можно оценить, пользуясь следующими модельными представлениями [29]. Предположим, что на поверхности единичной площади адсорбировано  $N$  органических молекул прекурсора. Время адсорбции молекул прекурсора на поверхности равно  $\tau$ .

Падающие ускоренные электроны с энергией больше энергии связи разлагают молекулы прекурсора на летучую и не летучую компоненты. Воздействия электронного пучка высокой плотности на адсорбированные молекулы органикосодержащего прекурсора вызывает кристаллизацию углерод содержащей структуры. Пусть  $dP$  – это число молекул на единицу площади, кристаллизовавшихся на поверхности за время  $dt$ . Тогда под скоростью электронно-стимулированной кристаллизации будем понимать производную  $dP/dt$ . В первом приближении скорость процесса можно оценить из соотношения:

$$\frac{dP}{dt} = \sigma f N, \quad (1.7)$$

где  $\sigma$  – сечение реакции разложения прекурсора,  $f$  – плотность потока электронов.

Скорость изменения поверхностной концентрации адсорбированных молекул найдём по формуле:

$$\frac{dN}{dt} = F - \frac{N}{\tau} - \frac{dP}{dt}, \quad (1.8)$$

где  $F$  – плотность потока молекул прекурсора, осаждающихся из газовой фазы на единицу поверхности подложки,  $\tau$  – среднее время адсорбции молекулы прекурсора на поверхности.

В случае известного равновесного давления паров газа прекурсора  $p$  плотность потока ростового вещества  $F$  может быть найдено из выражения:

$$F = \frac{\alpha p}{\sqrt{2\pi m k T}}, \quad (1.9)$$

где  $\alpha$  – коэффициент адсорбции молекул прекурсора на поверхности растущего слоя,  $m$  – масса молекулы прекурсора,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная термодинамическая температура прекурсора.

Подставляя выражение (1.7) в уравнение (1.8) и интегрируя полученное соотношение, можно получить аналитическое выражение числа молекул, адсорбированных на единичной поверхности в произвольный момент  $t$  в условиях воздействия электронным пучком плотностью  $f$ :

$$N = \left[ \frac{F}{\left(\sigma f + \frac{1}{\tau}\right)} \right] \left[ 1 - K \exp\left(-\left(\sigma f + \frac{1}{\tau}\right)t\right) \right], \quad (1.10)$$

где  $K$  – коэффициент, который зависит от числа адсорбированных молекул прекурсора до воздействия электронным пучком.

Предположим, что поверхность не полностью покрыта плёнкой прекурсора ( $N < 1/a$ ), где  $a$  – площадь одной молекулы прекурсора. В этом случае очевидно, что плотность потока молекул, адсорбированных из газовой фазы будет меньше, чем:

$$F < \left(\frac{\sigma}{a}\right) f + \frac{1}{a\tau}, \quad (1.11)$$

Подставляя выражение (1.11) в соотношение (1.7) и интегрируя полученное дифференциальное уравнение получим уравнение поверхностной плотности диссоциированных молекул прекурсора:

$$P = \frac{F}{1 + \left(\frac{1}{\sigma\tau f}\right)} \left[ t + \frac{K}{\left(\sigma f + 1/\tau\right)} \exp\left(-\left(\sigma f + \frac{1}{\tau}\right)t - 1\right) \right], \quad (1.12)$$

Поскольку параметры  $\sigma f$  и  $1/\tau$  значительно меньше единицы, то в этом случае оценочное выражение для параметра  $P$  значительно упростится:

$$P \approx \left( \frac{F}{1 + \left(\frac{1}{\sigma\tau f}\right)} \right) t, \quad (1.13)$$

Толщина слоя  $h$ , осаждённого за время  $t$ , равна:

$$h = \nu P, \quad (1.14)$$

здесь  $\nu$  – объём молекулы прекурсора.

В технологии получения тонких пленок скорость процесса кристаллизации  $R$  определяется как:

$$R = \frac{h}{t} = \frac{\nu F}{1 + \left(\frac{1}{\sigma\tau f}\right)}, \quad (1.15)$$

В соответствие с полученным выражением при высокой плотности электронного потока или низких температурах, когда  $\sigma \tau f \gg 1$  можно ожидать, что скорость кристаллизации будет лимитирована давлением паров газа прекурсора в ростовой камере. С другой стороны, при низких плотностях электронного потока или высоких температурах скорость будет пропорциональна произведению  $\sigma \tau \nu F$ .

Отметим, что сделанные выводы справедливы только, если плотность потока молекул прекурсора из газовой фазы подчиняется неравенству (2.5). В противном случае, когда поток молекул прекурсора осаждающихся из газовой фазы настолько велик, что на поверхности кристаллизации всегда сохраняется сплошной слой ростового вещества ( $N=1/a$ ). Очевидно, что в этом случае скорость процесса лимитирована только плотностью потока электронов:

$$R = \frac{\sigma \nu f}{a}, \quad (1.16)$$

В соответствие с формулой (1.16) видно, что скорость процесса электронно-лучевой кристаллизации в явном виде не зависит от энергии электронного пучка. Главное, чтобы энергия электронов была больше энергии диссоциации молекул прекурсора. В тоже время сечение реакции разложения прекурсора  $\sigma$  снижается с увеличением энергии пучка электронов.

### 1.2.2 Модель Шуера-Купса

Модель Кристи имеет существенный недостаток. Основное предположение этой модели состоит в том, что только молекулы, адсорбированные на поверхности, подвергаются электронно-стимулированной диссоциации. Иными словами, в процессе кристаллизации участвует только один монослой вещества прекурсора. Скорость изменения поверхностной концентрации может быть оценена из выражения:

$$\frac{dN}{dt} = sF \left(1 - \frac{N}{\eta_0}\right) - \frac{N}{\tau} - \sigma N f, \quad (1.17)$$



где  $s$  – коэффициент прилипания молекул прекурсора к поверхности слоя;  $\eta_0$  – поверхностная плотность одного монослоя.

С учётом выражения (1.16) скорость процесса кристаллизации  $R$  задаётся модифицированным уравнением:

$$R = \frac{v s J}{1 + \frac{\eta_0 + s \tau J}{\eta_0 \sigma \tau f}}, \quad (1.18)$$

где  $J$  – поток молекул прекурсора.

Эффективность кристаллизации  $W$  предлагается оценивать отношением объёма слоя к общему заряду электронов  $q$  необходимых для осаждения этого слоя. Однако, из практических соображений удобно использовать обратную эффективность процесса кристаллизации  $W^{-1}$ , которая равна отношению тока пучка электронов к объёму выращенного слоя. Для случая когда  $\tau s J < \eta$  (не полный монослой)  $W^{-1}$  может быть рассчитана как:

$$W^{-1} = \frac{e}{\tau q \sigma v s J} + f \frac{e}{v s J} = Y + f \gamma, \quad (1.19)$$

В случае, когда на поверхности всегда формируется сплошной монослой прекурсора выражения для обратной эффективности кристаллизации упрощается:

$$W^{-1} = \frac{e}{\eta_0 \sigma v} + f \frac{e}{v s J} = \Xi + f \gamma, \quad (1.20)$$

Пользуясь полученными выражениями и экспериментальным выражением обратной эффективности  $W^{-1}$  можно оценить время релаксации адсорбированных молекул прекурсора на поверхности  $\tau$  по формуле:

$$\tau = \frac{s \Xi \eta_0}{Y}, \quad (1.21)$$

Предполагая, что все молекулы прекурсора из газовой фазы адсорбируются на поверхности кристаллизации можно приближённо рассчитать сечение реакции диссоциации молекул прекурсора  $\sigma_L$  применительно не к отдельной молекуле, а ко всему монослою:

$$\sigma_L = \frac{\gamma J}{\eta_0 \Xi}, \quad (1.22)$$

Основной недостаток рассмотренных моделей Кристи (п. 1.2.1) и Шуера-Купса (п. 1.2.2) заключается в том, что эти модели применимы только для плёнок, получаемых воздействием пучков электронов большого сечения и не могут быть использованы для моделирования кристаллизации объёмных наноструктур.

### 1.2.3 Модель Реймера

На практике процесс электронно-стимулированной кристаллизации реализуется в трех основных вариантах: 1) равномерное экспонирование электронным пучком с диаметром более 10 мкм; 2) равномерное экспонирование электронным пучком с диаметром порядка 1 мкм; 3) экспонирование электронным зондом диаметром менее 50 нм. В первом случае формируется тонкая плёнка. Во втором случае наблюдается эффект роста столбчатой микроструктуры с полостью параболической формы (см. рисунок 1.8), где более высокая скорость роста краёв микроструктуры объясняется поверхностной диффузией молекул прекурсора. На рисунках 1.8 в, г радиус пучка электронов в два раза больше диаметра радиуса пучка, показанного на рисунках 1.8 а, б. Плотность тока на рисунках 1.8 б, г в два раза больше плотности тока, показанных на рисунках 1.8 а, в.

Для третьего случая характерен рост конусообразных выпуклых наноструктур из-за эффекта, вносимого отражёнными и вторичными электронами.

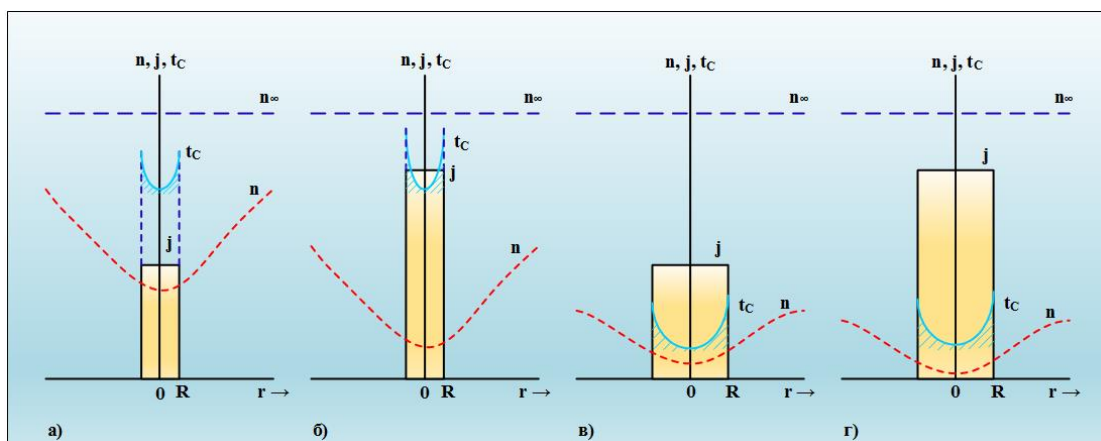


Рисунок 1.8 – Радиальное распределение равновесной концентрации адсорбированных молекул прекурсора

Первый случай рассмотрен в моделях Кристи и Шуера-Купса. Третий случай будет рассмотрен нами при численно-имитационном моделировании. Теория, учитывающая поверхностную диффузию и объясняющая второй случай была разработана Реймером [60]. Кратко рассмотрим основные положения этой модели.

Скорость изменения поверхностной концентрации адсорбированных молекул найдём с учётом диффузии молекул прекурсора подчиняется дифференциальному уравнению:

$$\frac{dN}{dt} = F - \frac{N}{\tau} - \frac{j}{e} \sigma_E N + D_S \nabla^2 N, \quad (1.23)$$

где  $D_S$  – коэффициент поверхностной диффузии прекурсора,  $j$  – ток электронного пучка.

Учитывая радиальную симметрию, рассматриваемой системы удобно воспользоваться полярными координатами. В этом случае (1.23) преобразуется к виду:

$$F - \frac{N}{\tau} + l \left( \frac{\partial^2 N}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{dN}{dr} \right) - \frac{j}{e} \sigma_E N = 0, \quad (1.24)$$

Проводя замену переменных  $\xi = (\tau D_S)^{1/2}$ ,  $\chi = \sigma/eD_S$ ,  $F/l = N/\xi^2$ , полученное уравнение может быть преобразовано к дифференциальному уравнению второго порядка:

$$\frac{d^2 N}{dr^2} + \frac{1}{r} - \frac{1}{\rho^2} N(r) - \chi j(r) + \frac{N_\infty}{\rho \xi^2} = 0, \quad (1.25)$$

Пусть радиус пучка меньше радиуса осаждаемой микроструктуры ( $r \leq R$ ), тогда:

$$N_1 = N_\infty \left[ 1 - C_1 A_0 \left( \frac{r}{\xi} \right) \right], \quad (1.26)$$

В противном случае ( $r \geq R$ ) решение (1.25) определяется выражением:

$$N_2 = N_\infty \left[ \frac{\rho_0^2}{\rho^2} + C_2 B_0 \left( \frac{r}{\xi_0} \right) \right], \quad (1.27)$$

где  $\xi_0 = \xi(1 + \chi^2 \xi^2 j_0)^{-1/2}$ .

Константы  $C_1$  и  $C_2$  находятся из граничных условий при  $r = R$ :

$$N_1(R) = N_2(R), \quad \frac{dN_1(R)}{dr} = \frac{dN_2(R)}{dr}, \quad (1.28)$$

Коэффициенты  $A_0, B_0$  являются модифицированными функциями Бесселя.

Рассчитанные распределения поверхностной концентрации молекул прекурсора для различных вариантов диаметра пучка и плотности тока показаны на рисунке 1.8. Пользуясь полученными значениями  $N(r)$ , можно оценить толщину осажденной микроструктуры:

$$T = \frac{\sigma_E N(r) j}{e} t, \quad (1.29)$$

Видно, что при заданном токе электронного пучка  $j$  и поверхностной плотности молекул  $N$  толщина выращенной микроструктуры зависит только от времени процесса осаждения  $t$ . Изменение радиуса пучка при фиксированном значении тока вызывает снижение  $N(r)$ , которое обратно пропорциональная квадрату радиуса пучка электронов.

#### 1.2.4 Имитационные модели

В работе [4] показано, что вторичные электроны вносят существенный вклад в расширение диаметра наноструктуры в процесс электронно-стимулированной кристаллизации. Учесть эффект вторичных электронов в рамках аналитических моделей, рассмотренных в п.1.1.1-1.1.3 практически невозможно. Традиционно для этих целей используют имитационное моделирование, основанное на алгоритме Монте-Карло [37]. Рассмотрим современное состояние исследований этого вопроса применительно к методу электронно-стимулированной кристаллизации. Существующие модели описывают процессы эмиссии, переноса и поглощения вторичных электронов. Теории можно условно разделить на четыре группы. Первую группу составляют полуэмпирические модели эмиссии вторичных электронов, основанные на

подгонке варьируемых параметров под конкретный материал [38-42]. Вторым классом моделей – это условно аналитические модели диффузии электронов, позволяющие оценить пространственное распределение эмитированных под действием первичного пучка вторичных электронов [43-48]. Третья группа моделей использует математические выражения для оценки эмиссии вторичных электронов, привлекая для описания транспорта носителей уравнения Больцмана [49-54]. Наконец, четвёртая группа моделей, продемонстрировавшая наилучшее согласование с экспериментом и наибольшую предсказательную силу, основана на вычислениях по алгоритму Монте-Карло траекторий каждого вторичного электрона.

Шимицу [55], Мурата [56] и Джой [57] использовали этот метод для описания процесса рассеивания первичных электронов и как побочный результат смогли оценить интегральную интенсивность вторичных электронов в приповерхностных слоях твёрдых образцов. Однако, они не рассчитывали траектории отдельных вторичных электронов и не определили их пространственное распределение.

Гэнахауд и Кейлер [58] и независимо от них Кошикава [59] предприняли попытку прямого моделирования поведения вторичных электронов в приповерхностных слоях методом Монте-Карло. Модель Гэнахауд-Кейлера использовала первичные пучки с энергией менее 1 кэВ, используя различные варианты столкновения электронов от абсолютно упругого до неупругого. При определенных допущениях ими была получена достаточно хорошая согласованность с экспериментальными результатами. Однако, эта модель не имеет необходимой интерпретации физических процессов, протекающих при электронно-стимулированной кристаллизации. Модель Кошикавы предполагает прямолинейное движение первичных электронов без потери энергии. В этой модели рассчитано лавинное образование вторичных электронов и проведена полуколичественная оценка энергетического распределения этих электронов.

Однако, практическая реализация процесса электронно-стимулированной кристаллизации наилучшим образом реализуется в интервале энергий 1-30 кэВ.

Другими словами, рассмотренные ранее модели не в полной мере подходят для описания эмиссии вторичных электронов в указанном энергетическом диапазоне. В данной диссертационной работе предпринята попытка, опираясь на существующие имитационные модели рассчитать траектории первичных и вторичных электронов, а также их энергетическую дисперсию и пространственное распределение применительно к энергетическому диапазону 1-30 кэВ. Описание разработанной модели приведено во второй главе.

### **1.3 Экспериментальные исследования электронно-стимулированной кристаллизации**

#### **1.3.1 Материалы для электронно-стимулированной кристаллизации**

Электронно-стимулированная кристаллизация - это процесс при котором твердотельная пленка или объемная наноструктура наращивается на поверхность твердого тела. Ростовое вещество – прекурсор чаще всего находится в газообразном состоянии, но может быть также и в жидкой фазе. Основное требование к прекурзору заключается в диссоциации под действием электронного пучка на летучую и нелетучую составляющую. При этом летучая компонента не должна адсорбироваться на поверхности растущей наноструктуры. Указанное требование существенно ограничивает спектр материалов, из которых можно выращивать наноструктуры методом электронно-стимулированной кристаллизации. Рассмотрим прекурсоры и материалы сведения о которых имеются в современной научно-технической литературе.

Наиболее изучен процесс электронно-стимулированной кристаллизации вольфрама. Для его кристаллизации использовались два прекурсора  $W(CO)_6$  [9] и  $WF_6$  [10]. Оба прекурсора позволяют выращивать вольфрамовые наноструктуры. Однако, гексафторид вольфрама допускает получение практически беспримесных наноструктур [61]. Прекурсор  $W(CO)_6$  при разложении загрязняет растущую структуру углеродом. Процентный состав углеродного загрязнения зависит,

прежде всего, от температуры процесса и энергии пучка. Кроме того, гексафторид вольфрама обладает высоким давлением паров, в отличие от гексакарбонила вольфрама, который при комнатной температуре находится в твердой фазе и требует нагрева для создания приемлемого давления паров [62].

В дополнение к вольфраму, достаточно хорошо исследована электронно-стимулированная кристаллизация ряда металлов: родия [11], железа [12], кобальта [13], платины [14], меди [15], палладия [16], алюминия [17], молибдена [18], осмия [19], никеля [20]. Наиболее чистые по составу углеродные наноструктуры были получены Фужитой из сложного по составу прекурсора  $C_{14}H_{10}$  [63]. В литературе отмечается возможность получения полупроводников и диэлектриков этим методом. Структуры арсенида галлия выращивали из триметилгаллия [64]. Нитрид галлия получали из прекурсора  $D_2GaN_3$  [65]. Кремниевые пленки формировали разложением  $SiH_2Cl_2$  [66]. Нитрид кремния  $Si_3N_4$  выращивали из адсорбата азота, сконденсированного на подложке кремния [67]. Разновидности оксида кремния можно получить электронно-стимулированной диссоциацией тетраэтаксиланов [68]. Структуры из оксида титана создавали из  $Ti(OC_3H_7)_4$  [69].

Таким образом, электронно-стимулированная кристаллизация является прямым, хорошо контролируемым методом получения наноструктур различных материалов. Минимальные латеральные размеры наноструктуры лимитируются прежде всего диаметром пучка [70], длина объекта – определяется скоростью процессов разложения молекул ростового газа [71]. В большинстве случаев ростовое вещество находится в газообразном состоянии, но возможно использование жидкофазных и твердофазных прекурсоров [72]. Основной проблемой электронно-стимулированной кристаллизации является правильный выбор вещества-прекурсора, которое при разложении под действием электронного пучка позволяет получать структуру требуемого состава.

### 1.3.2 Обоснование выбора модельного материала

Проведенный обзор литературы показывает (см. п. 1.3.1), что наиболее исследован процесс электронно-стимулированной кристаллизации металлов. Это обусловлено тем, что металлические структуры могут быть использованы для создания металлических контактов и объемных структур с хорошей проводимостью. Получение методом электронно-стимулированной кристаллизации полупроводниковых материалов типа кремния или соединений  $A^3B^5$  возможно, но рассматриваемый метод не может конкурировать с молекулярно-лучевой эпитаксией. Это обусловлено тем, что полупроводниковые наноструктуры это, обычно, планарные структуры большой площади (порядка  $100 \text{ см}^2$ ), состоящие из ультратонких слоев от долей до десятков нанометров. Молекулярно-лучевая эпитаксия позволяет контролируемо наращивать нанослой на планарных подложках большого размера. Электронно-стимулированная кристаллизация, напротив, обеспечивает контролируемую скорость роста локализованных наноструктур диаметром в несколько нанометров. Следовательно, учитывая особенности метода электронно-стимулированной кристаллизации, можно говорить о том, что конкурировать с молекулярно-лучевой эпитаксией в получении полупроводниковых приборных структур этот метод не в состоянии.

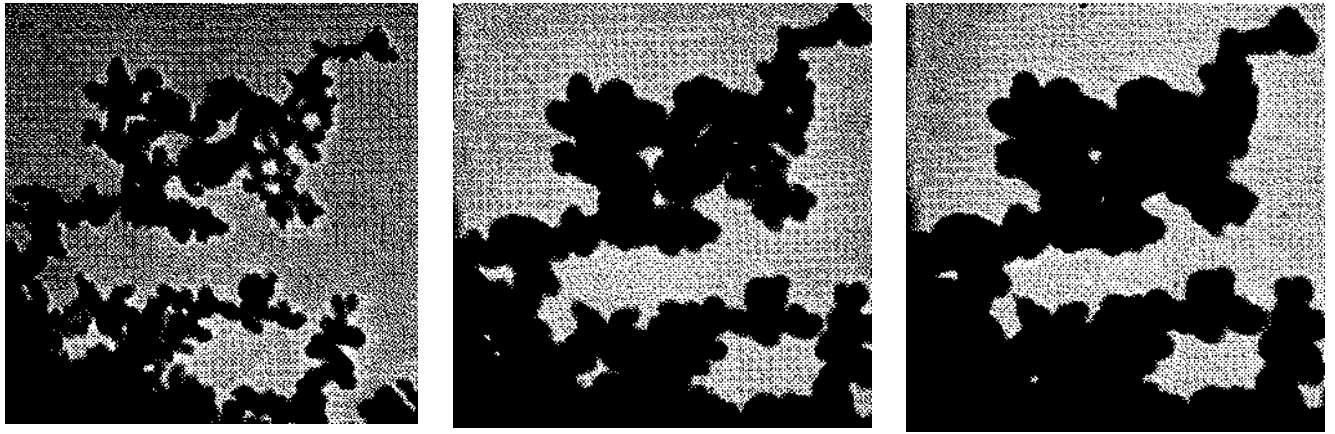
Таким образом, с одной стороны получение металлов методом электронно-стимулированной кристаллизации уже достаточно хорошо изучено, с другой получение полупроводников – технологически неоправданно. Однако среди металлов и полупроводников можно выделить особую группу углеродных наноструктур. Отметим, что исторически углеродные наноструктуры были получены одними из первых путем электронно-стимулированной диссоциации остаточных паров вакуумных масел [5]. Научная значимость изучения углеродных наноструктур обусловлена тем, что процесс разложения углеводородных молекул под действием электронного пучка еще недостаточно изучен, в особенности, не исследованы



закономерности роста аморфных наноструктур из этого материала. С практической точки зрения углеродные структуры интересны тем, что имеют широкий спектр применения: могут быть использованы для восстановления литографических масок [21], создания прецизионных зондовых датчиков для сканирующей зондовой микроскопии [23], получения мощных эмиттеров электронов [22], создания наноконтактов между разнородными материалами [73]. Учитывая высокую научную значимость и практическую ценность, изучение закономерностей электронно-стимулированной кристаллизации аморфных углеродных наноструктур является актуальной задачей.

### **1.3.3 Состояние исследований электронно-стимулированной кристаллизации углерода**

Первоначальное описание эффекта формирования загрязняющей пленки на поверхности стекла в присутствии углеводородных паров, разлагающихся под действием электронного пучка с энергией 190-210 эВ, по-видимому, дал в 1934 г. Стюард [5]. Отмечалось, что этот эффект связан с полимеризацией углеводородных молекул и не является примером оксидирования поверхности. В 1947 г. Ватсон «переоткрыл» эффект и провел некоторые исследования, касающиеся зависимости размеров частиц загрязняющей углеродной пленки от времени экспозиции [74]. На рисунке 1.9 приведены фотографии, отражающие изменение размеров осажденных углеродных частиц при разных временах воздействия электронным пучком.



а) б) в)

Рисунок 1.9 – Микрофотографии углеродной пленки [30]:

а) 1 мин, б) 4 мин, в) 9 мин

На рисунке 1.10 приведен график изменения размеров микрочастиц при различных временах экспозиции. Зависимость практически линейна и монотонно возрастает. Метод продемонстрировал возможность получения частиц с размерами менее 100 нм.

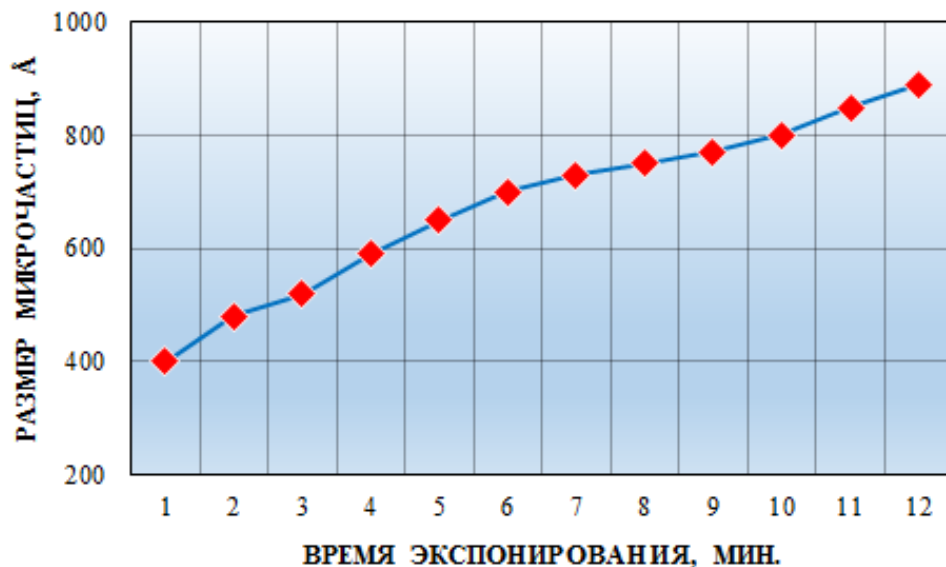
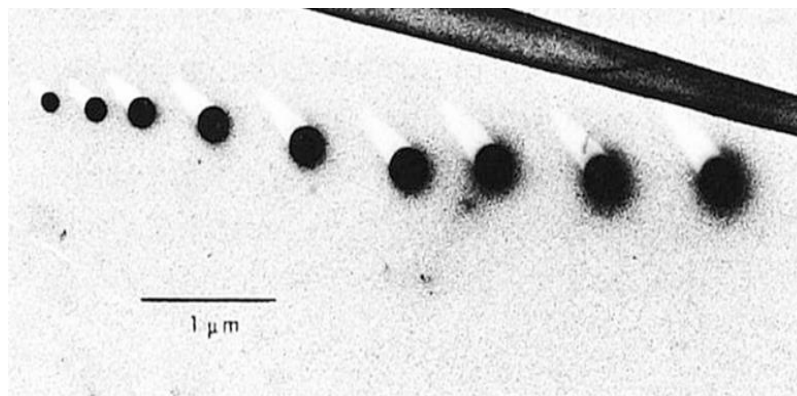


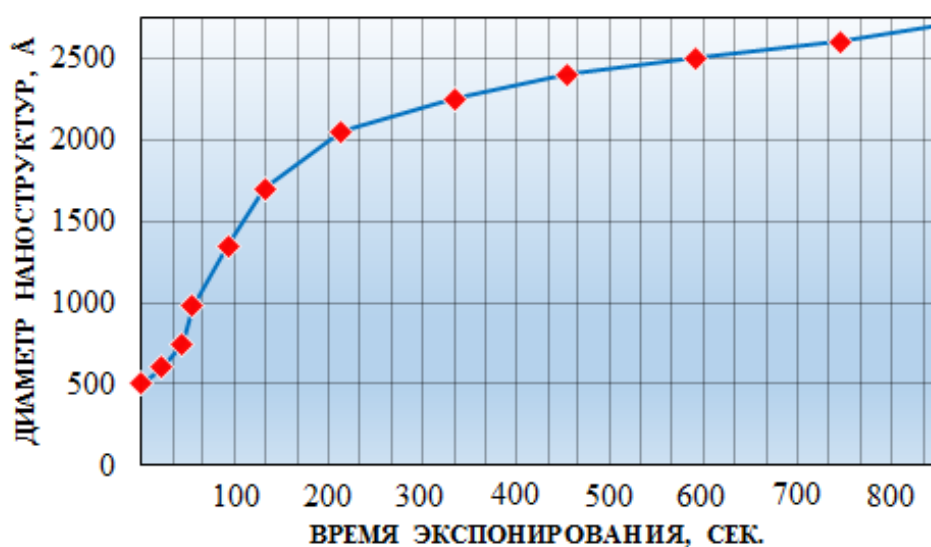
Рисунок 1.10 – Зависимость средних размеров микрочастиц углерода от времени воздействия электронным пучком [30]

Первую теоретическую модель процесса электронно-стимулированной кристаллизации на примере углеродных пленок в 1960 г. дал Кристи [6].

Основные идеи этой модели были описаны нами ранее в п. 1.2.1. В том же году австралийский ученый Хирш продемонстрировал практическое применение этого эффекта. Он показал, что, управляя движением электронного пучка можно на поверхности металлических пластин наносить изображение, образованное выращенной углеродной пленкой [7].



а)



б)

Рисунок 1.11 – Зависимость диаметра одиночных углеродных наноструктур от времени экспонирования ультратонким электронным пучком [33]:

а) микрофотография; б) график

Совершенствование электронных микроскопов позволило к 1976 г. провести исследование не пленок, образованных агломерацией микрочастиц, а отдельных наноструктур. Зависимость диаметра углеродных наноструктур от

времени экспозиции была исследована Ноксом [75] и находилась в хорошем согласовании с теорией Кристи [6], что наглядно подтверждает рисунок 1.11. Диаметр электронного пучка был менее 5 нм, ток эмиссии составлял 90 мкА, максимальное время экспозиции – 12 минут. На графике явно просматривается область насыщения, обусловленная тем, что весь осаждаемый прекурсор диссоциирует с образованием твердого осадка.

Изобретение сканирующего туннельного микроскопа стимулировало также и ряд исследований электронно-стимулированной кристаллизации углеродных наноструктур. В 1988 г. Умбах с коллегами [76] продемонстрировали возможность управляемого создания нанолитографического рисунка при воздействии электронным лучом, образованным туннелируемыми между зондом и поверхностью электронами (см. рисунок 1.12).

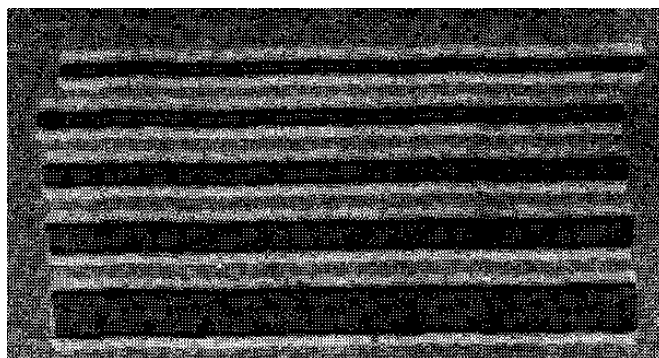


Рисунок 1.12 – Нанолитографическая углеродная наноструктура, полученная на СТМ [76]

В 1995 г. сотрудники Института микроэлектроники из Черногловки использовали метод электронно-стимулированной кристаллизации для создания углеродных наномостиков [9].

Японские исследователи в 1997 г. во главе с профессором Миурой впервые продемонстрировали, что углеродные аморфные нанотрубки могут быть использованы как одноэлектронные эмиттеры [77]. На рисунке 1.13 показана вольт-амперная характеристика массива, состоящего из 4 углеродных нановискеров, выращенных методом электронно-стимулированной

кристаллизации. Измерения проводились при температуре  $T = 9,4$  К. Видно, что наблюдается эффект Кулоновской блокады примерно  $\pm 60$  мВ.

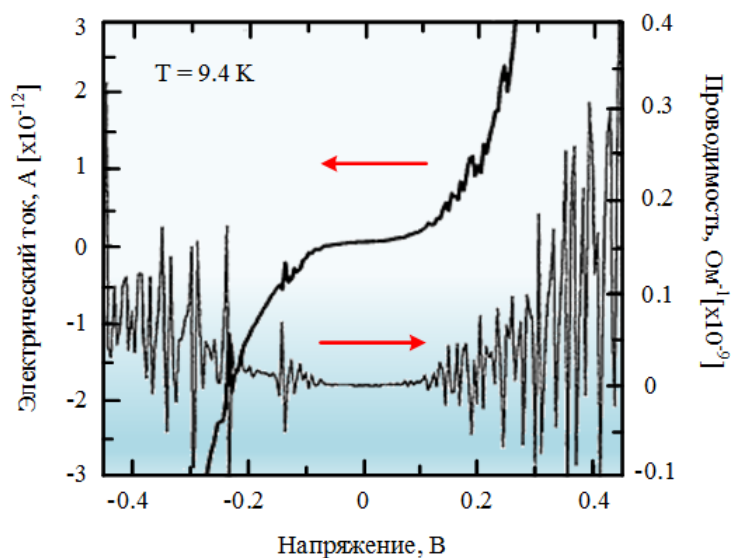


Рисунок 1.13 – Вольт-амперная характеристика одноэлектронного углеродного эмиттера [77]

Дальнейшее исследования электронно-стимулированного роста углеродных структур сводились только к прикладному применению. Так в 2003 г. этот метод был использован для получения резистивного углеродного слоя на поверхности пористого кремния [78], что наглядно отражает рисунок 1.14.

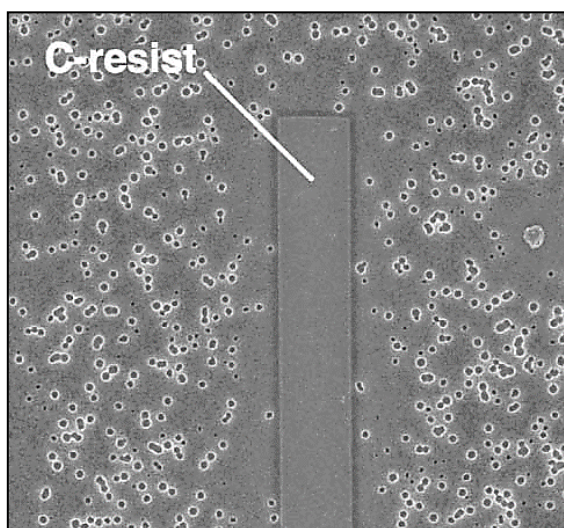
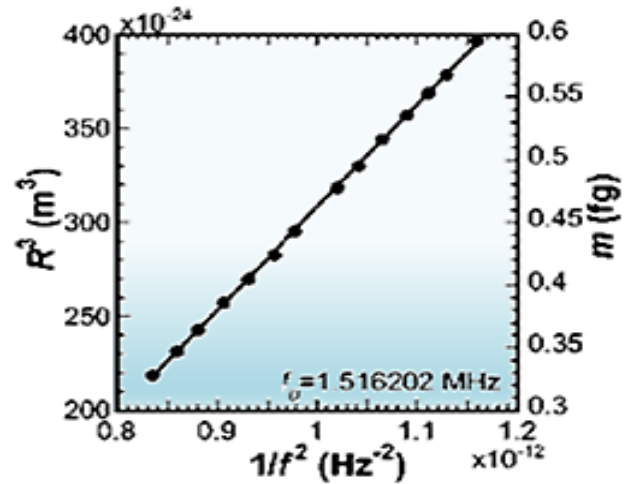
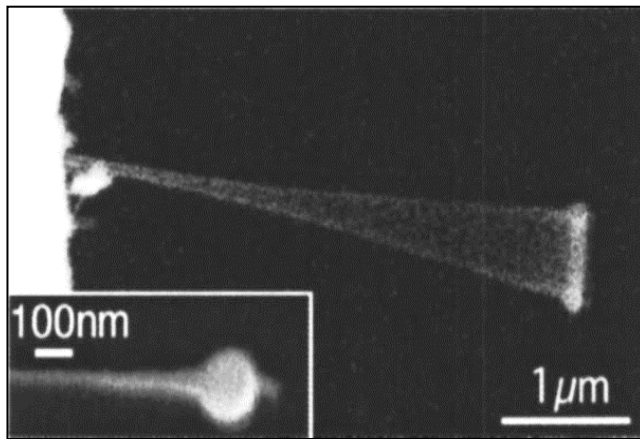


Рисунок 1.14 – Углеродный резистивный слой на поверхности пористого кремния [78]

В 2005 г. японские ученые исследовали закономерности колебания углеродного осциллятора [79]. На рисунке 1.15 показана «мгновенная микрофотография» колебаний такого осциллятора и его резонансная характеристика.



а) б)  
 Рисунок 1.15 – Углеродный осциллятор [79]  
 а) микрофотография; б) резонансная кривая

Таким образом, обобщая известные литературные данные по осаждению углеродных наноструктур можно вывести следующие общие закономерности процесса электронно-стимулированной кристаллизации. Концентрация осаждаемого вещества в наноструктуре возрастает с увеличением плотности тока электронного пучка. Это объясняется, по меньшей мере, влиянием двух факторов. Во-первых, увеличение плотности тока пучка повышает число соударений электронов с молекулами прекурсора, что отражается на росте количества атомов углерода, осаждающегося на подложке [80]. Во-вторых, пучок большой плотности вызывает весьма сильный разогрев подложки, что вызывает в дополнении к электронно-стимулированной диссоциации молекул прекурсора также и термическое разложение [81]. Однако, для каждого ростового вещества эти закономерности могут сильно варьироваться в зависимости от величины тока пучка и состава прекурсора. Это указывает на то, что электронно-стимулированная кристаллизация углерода, вероятно, будет в некоторой степени

соответствовать этому эмпирическому правилу, но потребует отдельного детального изучения.

Помимо содержания углерода в выращиваемой наноструктуре важно также знать и степень ее кристалличности. Для золотых, медных и платиновых структур было установлено, что при малых плотностях электронного пучка выращиваемые структуры обладают ярко выраженной аморфной структурой [38]. Повышение плотности тока приводит к росту степени кристалличности, однако при значительных плотностях тока наблюдается обратный процесс – снова доминирует аморфность структуры. Описанная закономерность выявлена в экспериментах по выращиванию наноструктур из благородных металлов и не может априори быть справедливой для объектов нашего исследования – углерода.

#### 1.4 Выводы по главе 1

1. Рассмотрены особенности эффекта электронно-стимулированной кристаллизации, сущность которого состоит в разложении молекул, осажденных на поверхности твердого вещества, под действием ускоренного пучка электронов. Определены критерии, предъявляемые к веществам-прекурсорам. Молекулы-прекурсора должны диссоциировать на летучую и нелетучую компоненту. Летучая компонента должна легко десорбироваться и удаляться вакуумной системой. Нелетучая компонента не должна содержать неразложившихся примесей. Отмечена важность учета вторичных электронов при моделировании процесса кристаллизации из-за того, что такие электроны вызывает размытие профиля растущей наноструктуры.

2. Описаны существующие модели процесса электронно-стимулированной кристаллизации. Имеющиеся аналитические модели (Кристи, Шуера-Купса, Реймера) позволяют оценить скорость роста только планарных структур (пленок) в зависимости от потока прекурсора и потока электронов, а также температуры подложки. Для моделирования роста одиночных наноструктур под действием остросфокусированного электронного пучка необходимо применять

имитационные модели, основанные на подходе Монте-Карло. В литературе обнаружено более десятка вариантов таких моделей. Однако эти модели, в основном, направлены на теоретическое исследование электронно-стимулированной кристаллизации металлов и соединений на их основе.

3. Показано, что в период с 1960-х по 2010-е годы экспериментальные исследования процесса электронно-стимулированной кристаллизации концентрировались на исследовании получения металлических наноструктур (вольфрама, родия, железа, кобальта, платины, меди, палладия, алюминия, молибдена, никеля). Имеются ограниченные экспериментальные данные по формированию полупроводниковых структур (Si, Ge, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, GaAs). Исследования кристаллизации углеродных структур в основном носят прикладной характер: острия для зондовых датчиков, эмиттеры электронов, контакты к полупроводниковым устройствам. К настоящему времени достаточно хорошо исследована кинетика кристаллизации углеродных пленок под действием электронных пучков большой площади.

4. Анализ литературных источников позволил установить, что систематические исследования кристаллизации одиночных аморфных углеродных наноструктур ранее не производились. Особенности кристаллизации аморфных углеродных наноструктур из различных углеводородных прекурсоров и исследования степени аморфности осталось не изученным. Влияние технологических режимов (энергии электронов, тока пучка) на электрические свойства также являются открытыми научными проблемами.



## ГЛАВА 2 МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

### 2.1 Аналитическая модель электронно-стимулированной кристаллизации

В п. 1.2.3 отмечалось, что электронно-стимулированная кристаллизация может быть реализована в трёх основных вариантах (плёнка, микроструктура с параболической полостью, заострённая наноструктура – вискер). Рост плёнок достаточно хорошо описывается моделью Кристи (60-е годы XX века), рост микроструктур характеризуется моделью Реймера (80-е годы XX века). Развитие аналитической базы, в частности сканирующей электронной микроскопии в начале XXI века сделало практически реализуемой электронно-стимулированную кристаллизацию наноструктур. Однако, адекватная модель, описывающая этот процесс до настоящего времени не разработана.

В этом параграфе представлена теоретическая модель, позволяющая аналитически описать кинетику выращивания углеродсодержащих наноструктур из остаточных молекул прекурсора с учетом комплекса технологических факторов. Молекулы-прекурсоры попадают на подложку равномерно и осаждаются на ней однородно. Пучок электронов падает на поверхность под углом  $\varphi$ , изменяющимся в диапазоне от 0 до  $\pi/2$ . Пусть угол  $\varphi = \pi/2$ , тогда углеродная структура кристаллизуется вдоль луча против направления его падения перпендикулярно подложке.

Предположим, что на подложку, помещенную в вакуумную камеру, падает поток прекурсора  $F$ . Будем вести отсчет времени  $t = 0$  с момента воздействия электронным лучом на подложку. Очевидно, что время помещение подложки в ростовую камеру произошло ранее при  $t = -t_n$ . Именно с момента  $-t_n$  начинается взаимодействие подложки с молекулами-прекурсора. При этом концентрация прекурсора равна  $N = 0$ . Изменение концентрации со временем можно найти из дифференциального уравнения:

$$\frac{dN}{dt} = \alpha F - \theta N - \frac{N}{\tau}, \quad (2.1)$$

здесь  $\tau$  – время жизни адсорбированной молекулы,  $\alpha$  – коэффициент адсорбции, показывающий долю закрепившихся на подложке молекул. Параметр  $\theta N$  учитывает то, что коэффициенты адсорбции молекул прекурсора к поверхности «чистой» подложки  $\alpha$  и растущего слоя, покрытого молекулами адсорбата  $\alpha_1$ , могут, вообще говоря, отличаться.

В случае, если молекулы прекурсора не закрепляются на поверхности растущего слоя ( $\alpha_1 = 0$ ), тогда  $\theta = \alpha \frac{F}{N_0}$  и мы получаем классическую модель Кристи (см. п. 1.2.1). Если коэффициенты адсорбции к поверхности исходной подложки и к растущему слою равны ( $\alpha_1 = \alpha$ ), то  $\theta = 0$ . Отметим, что указанные выше частные случаи на практике не реализуются, поэтому  $\alpha_1 \neq \alpha$ . Проведенные рассуждения позволяют обосновать введенный коэффициент  $\theta N$ . Интегрируя выражение (2.1) при  $N = 0$  для  $t = -t_n$ , найдем:

$$N(t) = \alpha \tau F \left( 1 - \exp\left(-\frac{t+t_n}{\tau^*}\right) \right), \quad (2.2)$$

где  $\tau^*$  – приведенное время релаксации, которое равно:

$$\tau^* = \frac{\tau}{\tau\theta + 1}, \quad (2.3)$$

Решение в виде (2.2) указывает на то, что концентрация адсорбата  $N_0$  для времени, принятого за начало отсчета  $t = 0$  при котором началось воздействие электронного пучка, равна:

$$N_0 = \alpha \tau^* F \left( 1 - \exp\left(-\frac{t_n}{\tau^*}\right) \right) \quad (2.4)$$

Если процесс облучения проводится достаточно долгое время ( $t \rightarrow \infty$ ), то  $N_0$  асимптотически стремится к некоторой равновесной величине  $N_{0C}$ , зависящей только от коэффициента и времени адсорбции, а также потока ростового вещества:

$$N_{0C} = \alpha \tau^* F \approx \alpha \tau F, \quad (2.5)$$

Полученные результаты наглядно отражены зависимостью 1 на рисунке 2.1.

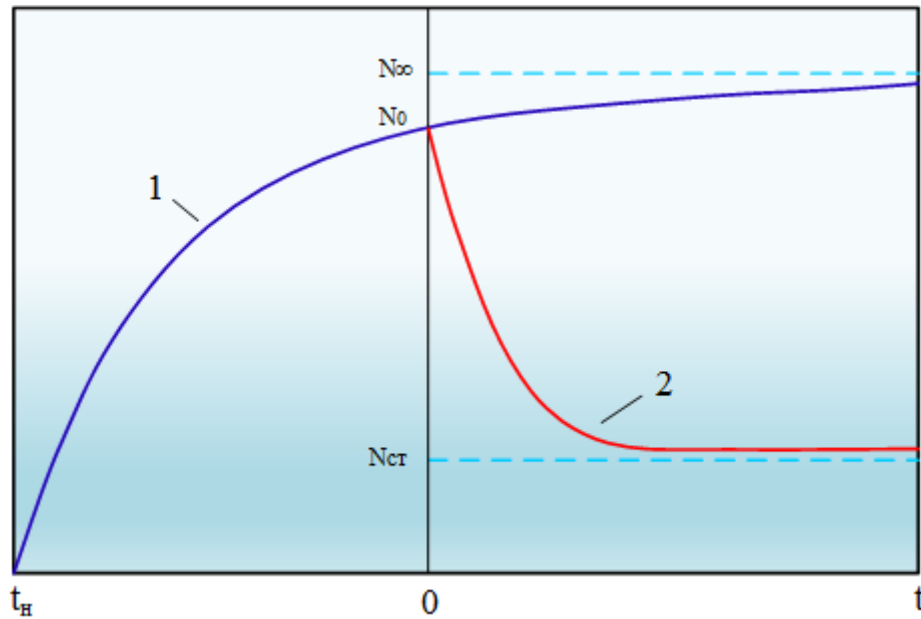


Рисунок 2.1 – Изменение концентрации молекул прекурсора  $N(t)$  от времени:  
 1\* – без облучения электронами, 2 – после бомбардировки электронами

Рисунок демонстрирует факт неопределенности выбора начальной концентрации адсорбата  $N_0$ , которая обусловлена существующим произволом в установлении времени начала воздействия электронов  $t_n$ . Ранее эта особенность в литературе не отмечалась. Однако, это сказывается на корректности теоретической модели. Следовательно, для уменьшения такой неопределенности необходимо рекомендовать включать пучок после достаточно долгой выдержки подложки в рабочей камере установки. Иными словами, время  $t_n$  должно быть значительно больше времени жизни  $\tau$  ( $t_n \gg \tau$ ). При соблюдении такой рекомендации параметр  $N_0 \approx N_{0c}$  и может быть найден из равенства (2.5).

Включение электронного пучка вызывает процесс электронно-стимулированной кристаллизации, и начальная концентрация адсорбата  $N_0$  начинает уменьшаться за счет разложения молекул под действием ускоренных электронов. Будем считать, что поверхностная плотность молекул нелетучей компоненты, из которой и происходит рост пленки описывается величиной  $n$ . В этом случае поверхностная плотность адсорбата прекурсора  $N$  начнет уменьшаться до некоторой постоянной величины, которая подчиняется

неравенству  $N_{CT} < N < N_0$ . На рисунке 2.1 этому процессу соответствует кривая 2. Изменение поверхностной концентрации диссоциировавших молекул, образующих твердую фазу растущей структуры должно подчиняться дифференциальному уравнению:

$$\frac{dn}{dt} = \gamma N, \quad (2.6)$$

здесь использован коэффициент  $\gamma$ , который определяется равенством:

$$\gamma = \sigma_P f_P \Psi, \quad \Psi = 1 + \frac{\sigma_S f_S}{\sigma_P f_P} + \frac{\sigma_R f_R}{\sigma_P f_P} + \frac{\sigma_X f_X}{\sigma_P f_P} \quad (2.7)$$

В уравнении (2.7)  $f_P, f_S, f_R, f_X$  – потоки падающих, вторично-генерируемых и обратно-отраженных электронов, а также рентгеновского излучения,  $\sigma_P, \sigma_S, \sigma_R, \sigma_X$  – сечения диссоциации молекул прекурсора при воздействии этих потоков.

Скорость процесса электронно-стимулированной кристаллизации  $R$  при условии, что не учитывается радиальное размытие наноструктуры (иными словами рост пленочной наноструктуры) описывается выражением:

$$R = V_0 \frac{dn}{dt}, \quad (2.8)$$

здесь  $V_0$  – объем молекулы прекурсора.

Следовательно, для нахождения скорости электронно-стимулированной кристаллизации  $R(t)$  нужно вначале найти зависимость  $N(t)$ . Учтем все принципиально возможные процессы, происходящие на подложке:

$$\frac{dN}{dt} = \alpha F - \alpha F \frac{N}{\tau} + \alpha_1 F \frac{N}{N_0} - \frac{N}{\tau} - \beta N - \gamma N + \Delta N_D, \quad (2.9)$$

здесь  $\Delta N_D$  – изменение концентрации молекул прекурсора за счет поверхностной диффузии, параметр  $\gamma$  задан соотношением (2.7), а введенный коэффициент  $\beta$  определяется выражением:

$$\beta = \sigma_P^d f_P \left( 1 + \frac{\sigma_S^d f_S}{\sigma_P^d f_P} + \frac{\sigma_R^d f_R}{\sigma_P^d f_P} + \frac{\sigma_X^d f_X}{\sigma_P^d f_P} \right) = \sigma_P^d f_P \Psi^d \quad (2.10)$$

Параметры  $\sigma_P^d, \sigma_S^d, \sigma_R^d, \sigma_X^d$  – сечения десорбции молекул, инициированных воздействием потоков электронов и рентгеновского излучения  $f_P, f_S, f_R, f_X$ .

Величина  $\Delta N_D$  играет важную роль при получении планарных структур. Экспериментально установлено, что значения величины не превышают 10 нм/с [29]. Коэффициент поверхностной диффузии  $D_S$  при  $T = 300-400$  K находится в диапазоне от  $10^{-16}$  до  $10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с [30]. Оценочные расчеты показывают, что  $R \gg (D_S/t)^{-1/2}$  и для времени  $t \geq 1$  с диффузионный коэффициент  $\Delta N_D$  в выражении (2.9) становится пренебрежимо малым. Поверхностная диффузия в процессе электронно-стимулированной кристаллизации сказывается только на размерах диаметра растущей наноструктуры.

Рисунок 2.2 отражает группу процессов, сопровождающих электронно-стимулированную кристаллизацию. На рисунке введены следующие обозначения: 1 – поток прекурсора, 2 – исходная поверхность, 3 – кристаллизующийся нанообъект, 4 – поток первичных электронов, 5 – потоки инициированных электронов, 6 – поток рентгеновского излучения, 7 – диффузионный поток, 8 – поток температурного разложения, 9 – радиационное разложение.

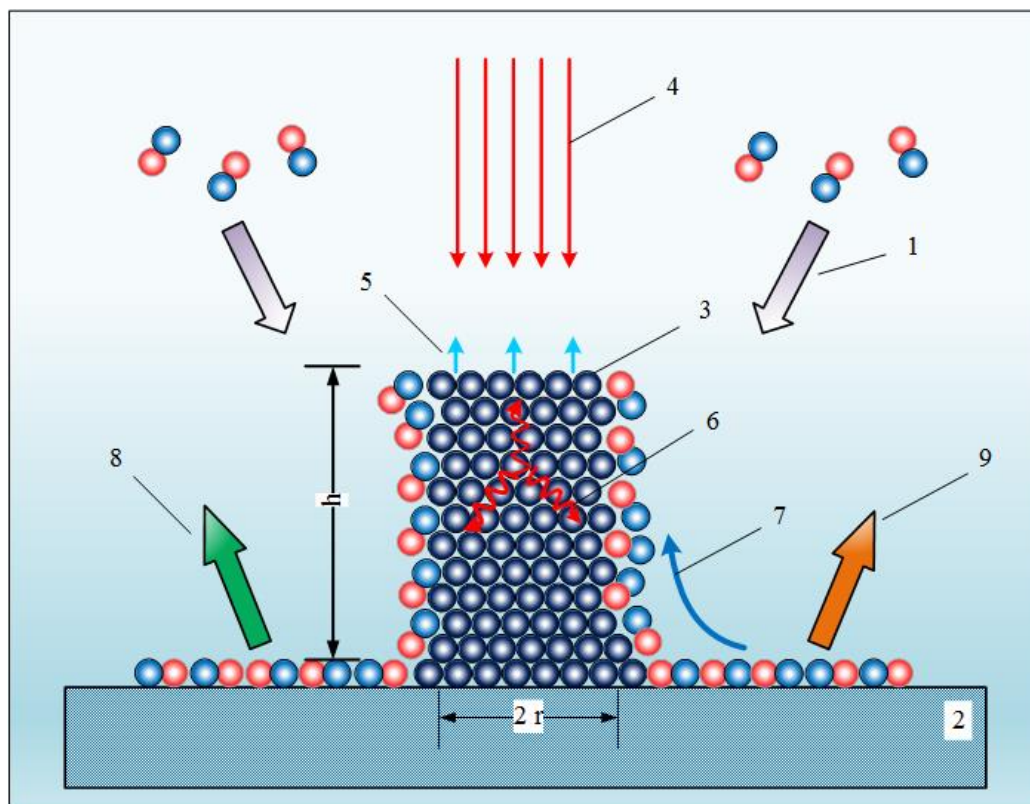


Рисунок 2.2 – Массопотоки, сопровождающие электронно-стимулированную кристаллизацию

В данной модели используется сильно упрощенная геометрия растущей наноструктуры в виде цилиндра радиуса  $r$  и высотой  $h$ . Истинная форма кристаллизующейся наноструктуры значительно сложнее и напоминает, скорее, сильно вытянутый параболический нанообъект. Представленная аналитическая модель преследует цель полуколичественной оценки вертикального роста наноструктуры с учетом, всего числа факторов, которые влияют на процесс кристаллизации. В нашем рассмотрении предполагается, что диффузия прекурсора с подложки в область кристаллизации наноструктуры пренебрежимо мала. Вершина наноструктуры является плоской и перпендикулярна потоку падающих электронов  $f_p$ . Профиль потока первичных электронов является однородным. Пучок электронов обладает энергетической монохроматичностью. С учетом сделанных допущений дифференциальное уравнение рассматриваемого процесса будет записано в виде:

$$\frac{dN}{dt} = \alpha F - \frac{N}{\tau} + \beta N - \gamma N \quad (2.11)$$

Решение этого уравнения для  $t = 0$   $N_0 \approx N_{oc} \approx \alpha \tau F$  сводится к выражению:

$$N(t) = \alpha \tau_{\text{эф}} F \left[ 1 + \tau(\beta + \gamma) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{эф}}}\right) \right] \quad (2.12)$$

здесь

$$\tau_{\text{эф}} = \frac{\tau}{1 + \tau(\beta + \gamma)} \quad (2.13)$$

Используя найденное из (2.12) значение  $N(t)$  и подставляя его в (2.6) для  $n = 0$  и  $t = 0$ , получим:

$$n = \alpha \gamma \tau_{\text{эф}} \left\{ t - \tau \tau_{\text{эф}} (\beta + \gamma) \left[ \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{эф}}}\right) - 1 \right] \right\}, \quad (2.14)$$

Подставим (2.14) в (2.8) и найдем выражение скорости процесса электронно-стимулированной кристаллизации:

$$R = \alpha \tau_{\text{эф}} \sigma_p f_p \Psi V_0 F \left[ 1 + \tau(\beta + \gamma) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{эф}}}\right) \right], \quad (2.15)$$

Анализ уравнения (2.15) показывает, что скорость кристаллизации снижается с  $R_0 = \alpha\tau\sigma_p f_p \Psi V_0 F$  ( $t=0$ ) до  $R_c = \frac{\alpha\tau\sigma_p f_p \Psi V_0 F}{1+\tau(\beta+\gamma)}$  ( $t \rightarrow \infty$ ).

Скорость снижения с  $R_0$  до  $R_c$  характеризуется временем  $\tau^*$ , задаваемым:

$$\tau^* = \frac{\tau}{1+\tau\eta}, \quad (2.16)$$

Параметр  $R_0$  стремится к нулю в случае, если: а) отсутствует адсорбция прекурсора  $\alpha=0$ , б) молекулы не диссоциируют при бомбардировке электронным пучком  $\sigma_p=0$ ; в) отсутствует поток первичных электронов  $f_p=0$ . В общем случае эти условия не подпадают под определение процесса электронно-стимулированной кристаллизации и скорость процесса отлична от нуля  $R_0 \neq 0$  и определяется произведением коэффициентов  $\alpha$ ,  $\tau$ ,  $\sigma_p$ ,  $f_p$ ,  $F$ . Обратим внимание, что скорость процесса зависит также от параметра  $\Psi$ , учитывающего влияние вторичных электронных и рентгеновских воздействий на молекулы прекурсора. Очевидно, что количественный расчет  $\Psi$  в рамках простой аналитической модели не представляется возможным, что обусловлено отсутствием достоверных, а зачастую вообще каких-либо экспериментальных данных о параметрах  $\alpha$ ,  $\tau$ ,  $\sigma_p$ ,  $\sigma_s$ ,  $\sigma_R$ ,  $\sigma_s$ ,  $\sigma_X$ ,  $\sigma_p^d$  для конкретного прекурсора.

Укажем, что скорость роста  $R_0$  не является функцией коэффициента радиационной десорбции  $\beta$ . Это можно объяснить тем, что в начале воздействия первичный электронный пучок вызывает разложение адсорбированных молекул, попавших в зону роста до начала бомбардировки. В это время радиационное разложение отсутствует, и концентрация адсорбированного вещества устанавливается соотношением (2.5). Из этого выражения следует, что эта концентрация определяется только временем термического разложения  $\tau$ .

Следовательно, скорость кристаллизации пропорциональна коэффициенту адсорбции  $\alpha$ , потоку прекурсора  $F$ , потоку первичных электронов  $f_p$  и параметру  $\Psi$  и обратно пропорциональна коэффициенту  $(\frac{1}{\tau} + \beta + \gamma)$ , характеризующему потери ростового вещества. Параметры  $\tau^{-1}$  и  $\beta$  описывают термическую и радиационную десорбцию. Величина  $\gamma$  определяет мощность процесса перехода прекурсора в кристаллизующийся нанообъект. Для случая сильного термического разложения  $\tau^{-1}$

$\gg \beta + \gamma$  скорость кристаллизации равна  $R_C = R_0$ . Тогда процессы радиационной десорбции можно не учитывать.

В противном случае при высокой радиационной десорбции  $\tau^{-1} \ll \beta + \gamma$ , скорость  $R_C$  можно оценить из выражения:

$$R_C = \frac{\alpha \cdot \sigma_P \cdot f_P \cdot \Psi \cdot V_0 \cdot F}{\beta + \gamma} = \frac{\alpha \cdot V_0 \cdot F}{1 + \frac{\beta}{\gamma}}, \quad (2.17)$$

Для сильной радиационной десорбции уравнение (2.17) упроститься по причине того, что  $\beta \gg \gamma$ , тогда:

$$R_C = \frac{\alpha \cdot \gamma \cdot V_0 \cdot F}{\beta}, \quad (2.18)$$

Видно, что установившаяся скорость будет находится в обратной зависимости от радиационной десорбции  $\beta$ .

При  $\beta \ll \gamma$ , когда процессы электронно-стимулированного разложения начинают преобладать над радиационной десорбцией, получаем:

$$R_C = \alpha \cdot V_0 \cdot F, \quad (2.19)$$

Для указанных условий скорость роста лимитируется только коэффициентом адсорбции и потоком прекурсора, но не зависит от потока первичных электронов. Это объясняется тем, что все молекулы разлагаются и переходят в твердую фазу ростового вещества под действием падающего потока электронов.

## **2.2 Моделирование пространственного распределения первичных и вторичных электронов методом Монте-Карло**

Информация о пространственном распределении вторичных электронов, как отмечалось в первой главе, важна для построения корректной модели процесса электронно-стимулированной кристаллизации объемных наноструктур, в том числе и углеродсодержащих. В этом параграфе будет рассмотрена разработанная имитационная модель, позволяющая рассчитать совокупность траекторий вторичных электронов. Уточним, используемые ниже по тексту основные понятия. Если энергия электронов выше 0,1 кэВ, то такие электроны называются «быстрыми» и для описания их рассеивания будет использоваться модель,



предложенная в работе [82-83]. Соответственно электроны с энергией меньше 0,1 кэВ условно назовём «медленными» и их поведение будет рассмотрено в рамках каскадной модели [84]. В соответствии со сложившейся терминологией под обратно рассеянными электронами будем понимать электроны с энергией более 50 эВ. Вторичные электроны будем называть электроны с энергией менее 50 эВ.

### 2.2.1 Моделирование «быстрых» электронов

Рассеяние быстрых электронов внутри твердого тела будем рассчитывать по модели Рао-Сахиба-Витри [85], которая является модификацией классической теории рассеивания заряженных частиц в веществе (модель Бете-Блоха) [86]. Зависимость изменения энергии электронов от глубины их проникновения может быть описана дифференциальным уравнением Бете-Блоха:

$$-\frac{dE}{ds} = \frac{2\pi e^4 N Z}{E} \ln \frac{1.166E}{J}, \quad (2.20)$$

здесь  $Z$  – атомный номер (для углерода  $Z=6$ ),  $J$  – потенциал ионизации,  $e$  – заряд электрона,  $N$  – число атомов в единице объёма,  $s$  – глубина проникновения электронов, которая отсчитывается от поверхности вглубь материала.

Выражение (2.20) справедливо при условии, что энергия будет больше  $E \geq 6,338J$ , где  $J$  – потенциал ионизации Бергера-Зельцера, задаваемый уравнением:

$$J = 9.76Z + 58.5Z^{-0.19}, \quad (2.21)$$

Для энергий электронов меньше  $E < 6,338J$  необходимо использовать модель Рао-Сахиба-Витри:

$$-\frac{dE}{ds} = \frac{2\pi e^4 N Z}{1.26\sqrt{JE}}. \quad (2.22)$$

Уравнения (2.20) и (2.22) образуют замкнутую систему для всего диапазона энергий.

Для случая упругого рассеяния электронов необходимо использовать в качестве входного параметра сечение рассеяния Мотто  $\sigma$  [82-83]. Расчёт

пространственного распределения электронов будем производить, используя дифференциальное сечение рассеяния, определяемое уравнением:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 + |g(\theta)|^2, \quad (2.23)$$

где  $\theta$  – угол задающий направление рассеяния электронов,  $d\Omega$  – элементарный телесный угол внутрь которого происходит рассеяние,  $f(\theta)$  и  $g(\theta)$  – амплитуды рассеяния, задаваемые соотношениями Дирака [87]:

$$f(\theta) = \frac{1}{2iK} \sum_{l=0}^{\infty} ((l+1)[\exp(2i\delta_l) - 1] + l[\exp(2i\delta_{-l-1}) - 1]) P_l(\cos\theta), \quad (2.24)$$

$$g(\theta) = \frac{1}{2iK} \sum_{l=1}^{\infty} [-\exp(2i\delta_l) + \exp(2i\delta_{-l-1})] P_l'(\cos\theta), \quad (2.25)$$

где  $i$  – мнимая единица,  $K^2 = W^2 - 1$ ,  $W$  – полная энергия падающего электрона,  $P_l$  и  $P_l'$  – обычный и присоединенный полиномы Лежандра,  $\delta_l$  – фазовый сдвиг сопряженной волновой функции.

Фазовый сдвиг согласно Буньяну-Шёнфельдеру [88] находят из выражения:

$$\tan(\delta_k) = \frac{Kj_{l+1}(Kr) - j_l(Kr)[(W+1)\tan\phi_k + (1+l+k)/r]}{Kn_{l+1}(Kr) - n_l(Kr)[(W+1)\tan\phi_k + (1+l+k)/r]}, \quad (2.26)$$

где  $j_l(Kr)$  и  $n_l(Kr)$  – функция Бесселя и функция Неймана соответственно. При этом  $k$  может принимать только два значения:  $k = -l - 1$  или  $k = l$ . Значение параметра  $\phi_k$  можно оценить при больших радиусах  $r$  в приближении Хартри-Фока [89]:

$$\frac{d\phi_k}{dr} = \frac{k}{r} \sin 2\phi_k + (W - V) - \cos 2\phi_k, \quad (2.27)$$

где  $V$  – потенциал электрического поля, в котором рассеивается электрон.

В модели предполагается, что электроны при движении внутри материала непрерывно теряют энергию в соответствии с выражениями (2.20) и (2.22). Изменение направления движения электрона при единичном акте упругого рассеяния определяется уравнением (2.23). Следовательно, ломаную траекторию движения электрона внутри твёрдого тела можно разделить на элементарные траектории движения электрона  $s$  от одного столкновения до следующего со средней длиной свободного пробега  $\lambda_s$ .

Базисом теории Монте-Карло является оценка некоторой случайной величины  $x$  по известной функции распределения  $F(x)$ . При этом вероятность  $R$  появления переменной  $x$  внутри интервала  $[x_{min}:x_{max}]$  может быть найдена из уравнения:

$$R = \frac{\int_{x_{min}}^x F(x)dx}{\int_{x_{min}}^{x_{max}} F(x)dx} . \quad (2.28)$$

Для задания угла рассеяния электрона внутри телесного угла  $d\Omega(\theta) = 2\pi \sin(\theta) d\theta$  соотношение (2.28) приведем к виду:

$$R_A = \frac{\int_0^\theta \frac{d\sigma}{d\Omega} 2\pi \sin(\theta) d\theta}{\int_0^\sigma \frac{d\sigma}{d\Omega} 2\pi \sin(\theta) d\theta} . \quad (2.29)$$

Пределы интегрирования по углу  $\theta$  соответственно равны  $\theta_{min} = 0$ ,  $\theta_{max} = \pi$ . По смыслу  $R_A$  – это вероятность, и она должна находиться в интервале от 0 до 1, независимо от энергии и направления падающего электрона. Задавая с помощью генератора случайных чисел произвольное число внутри интервала  $[0,1]$  и проводя численное интегрирование (2.29), можно определить угол рассеяния электрона  $\theta$ .

Средняя длина свободного пробега  $\lambda_S$  может быть также найдена по известному значению  $d\sigma/d\Omega$  из соотношения:

$$\lambda_S = \frac{1}{N \int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega} . \quad (2.30)$$

Элементарная длина пробега электрона от столкновения до столкновения  $s$  коррелирует со средней длиной свободного пробега  $\lambda_S$  согласно выражению:

$$s = -\lambda_S \ln(1 - R_s), \quad (2.31)$$

здесь  $R_s$  – случайное число от 0 до 1.

Рассмотренный алгоритм (формулы (2.20) – (2.31)) позволяет найти полную траекторию движения электрона внутри материала, как сумму элементарных длин пробега. Расчёт движения одного быстрого электрона прекращается в случае, если он выходит за границы моделируемой области или если его энергия становится

меньше 0,1 кэВ. Для расчета траекторий движения электронов с энергией меньше 0,1 кэВ будем использовать модель «медленных» электронов.

### 2.2.2 Моделирование «медленных» электронов

Разрабатываемая модель основывается на теории Кошикавы-Шимицу [84]. Воспользуемся также функцией эмиссии вторичных электронов  $S(E)$  впервые предложенной Стрейтвольфом [90]:

$$S(E) = \frac{e^4 k_F^3}{[3\pi E_p (E - E_F)^2]}, \quad (2.32)$$

где  $E_p$  – энергия быстрого первичного электрона,  $E_F$  – уровень Ферми,  $k_F$  – волновой вектор, соответствующий именно этому уровню Ферми.

Функция эмиссии вторичных электронов  $S(E)$  равна числу эмитированных электронов внутри энергетического интервала  $(E, E+dE)$  на единичную длину свободного пробега быстрых электронов. Практически расчёт этой функции  $S(E)$  осуществляется численным методом, задавая случайные числа  $R_E$ :

$$R_C = \frac{\int_{E_C}^E S(E) dE}{\int_{E_C}^{E_p} S(E) dE}, \quad (2.33)$$

где  $E_C = E_F + \Phi$ ,  $\Phi$  – работа выхода электрона,  $E_C$  – сродство к электрону.

Параметр  $E_C$  является индикатором остановки расчёта траектории медленного электрона, то есть если энергия электрона снижается до  $E_C$ . то расчёт прекращается.

Энергию медленных электронов можно оценить из выражения:

$$E = \frac{R_E E_F - A E_C}{R_E - A}, \quad (2.34)$$

где  $A = (E_p - E_F)/(E_p - E_C)$ .

Так как моделирование производится для трехмерного случая, то необходимо учитывать также положение и энергию быстрого электрона, который эмитирует вторичные медленные электроны.

Угловое распределение рассеянных медленных электронов предполагается сферически симметричным. Положение области эмиссии вторичного электрона задаётся случайным образом внутри начального отрезка траектории движения первичного электрона. Взаимодействие медленного электрона с электронами атомов твёрдого тела будем описывать в рамках классической модели столкновения двух упругих сфер. Энергия вторичного электрона после рассеяния равна:

$$E' = E \cos^2 \theta_R, \quad (2.35)$$

где  $\theta_R$  – угол рассеяния.

Энергию другого электрона соответственно можно определить по формуле:

$$E'' = E \sin^2 \theta_R, \quad (2.36)$$

Вольф показал, что средняя энергия электрона после рассеяния  $E'$  соотносится с первичной энергией  $E$ , как [49]:

$$E' = \alpha(E) E, \quad (2.37)$$

где  $\alpha(E)$  согласно Вольфу, практически постоянная величина для энергий больше  $2E_F$ . Для нахождения закона дисперсии медленных электронов по энергиям также воспользуемся ранее описанным подходом Монте-Карло и задавая случайное число  $R_C$ , получим:

$$R_C = \frac{\int_0^{E'} \alpha E dE}{\int_0^E \alpha E dE}, \quad (2.38)$$

Тогда энергию рассеянного электрона  $E'$  можно найти из выражения:

$$E' = E R_C^{0.5}, \quad (2.39)$$

После нахождения  $E'$  можно рассчитать угол рассеяния электронов  $\theta_R$ . Средняя длина свободного пробега, характеризующая весь процесс движения электрона при столкновениях, равняется:

$$\begin{aligned} \lambda_s &= 10^{(-2.6 \log E + 4.3)} \text{ \AA} \quad (E \leq 25 \text{ eV}), \\ \lambda_s &= 5 \text{ \AA} \quad (25 \text{ eV} < E \leq 100 \text{ eV}). \end{aligned} \quad (2.40)$$

Длина каждого отрезка ломанной траектории движения медленного электрона может быть рассчитана по ранее приведенной формуле (2.31).

### 2.2.3 Моделирование каскадной эмиссии электронов

В зависимости от величины потери энергии первичным электроном на первом шаге его траектории может быть эмитировано разное количество вторичных электронов. Энергия вторичных электронов находится в диапазоне от  $E_C$  до  $E_P$  и определяется по формуле (2.34). Если эта энергия будет больше 0,1 кэВ, то как ранее отмечалось этот электрон следует считать быстрым и для расчёта его новой траектории необходимо воспользоваться моделью, приведенной в п. 2.2.1. Отметим, что каждый электрон, порождённый первичным электроном может обладать достаточной энергией для эмиссии новых электронов. Число таких порождений может быть достаточно велико и такой процесс будем называть каскадной эмиссией электронов. После того, как энергия первичного быстрого электрона станет меньше 0,1 кэВ его будем рассматривать как медленный электрон и рассчитывать его траекторию согласно модели, описанной в п. 2.2.2. Завершение моделирования траектории движения медленного электрона происходит по достижении условий при которых его энергия будет меньше работы выхода или его траектория выйдет за границы моделируемой области.

На рисунке 2.3 показан характерный пример смоделированной траектории движения первичного электрона с энергией  $E = 5$  кэВ и электронов каскада. Из рисунка 2.3 видно, что высокоэнергичные вторичные электроны были эмитированы в средней части траектории первичного электрона. Каскад вторичных электронов возрастает по мере уменьшения энергии первичного электрона, что наблюдается в нижней части его траектории. Длина пробега вторичных медленных электронов возрастает по мере уменьшения энергии порождающих их электронов, что полностью согласуется с формулой (2.39).

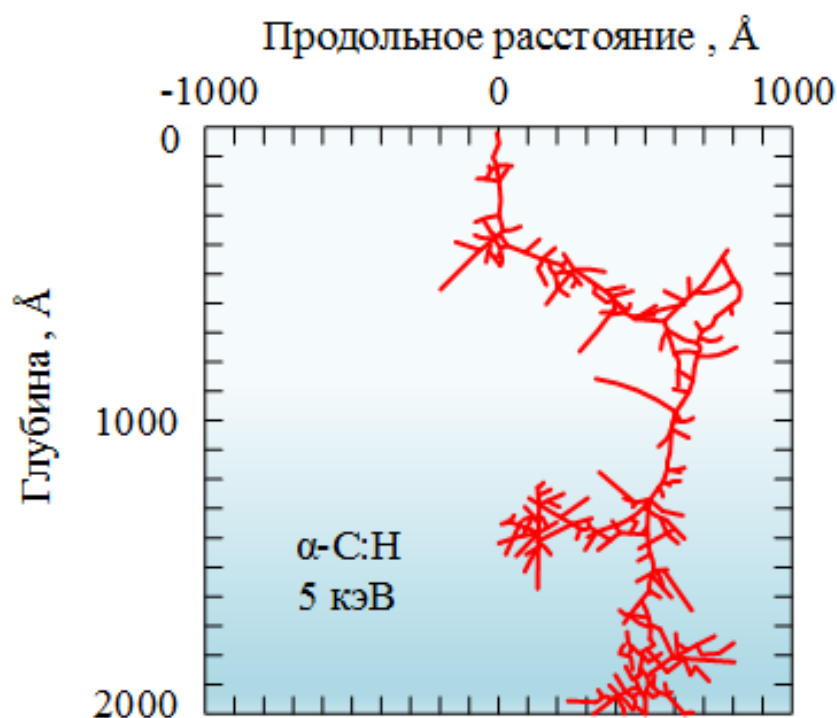


Рисунок 2.3 – Траектория движения электронов в аморфном углероде при каскадной эмиссии

Таким образом, описанный метод позволяет найти угловое распределение и энергетическую дисперсию вторичных электронов внутри микроструктуры произвольной формы при заданной плотности тока и энергии пучка первичных электронов.

#### 2.2.4 Результаты моделирования энергетического и пространственного распределения вторичных электронов вблизи поверхности

При моделировании энергия первичного пучка выбиралась равной: 1, 5 и 30 кэВ. Пучок первичных электронов падал перпендикулярно к поверхности аморфного углерода. Повышение энергии первичного пучка электронов вызывает смещение в сторону более низких энергий нормированной кривой вторичных электронов. Первичный пучок большей энергии создаёт меньшую дисперсию вторичных электронов по энергиям.

Полученная зависимость нормированной интенсивности вторичных электронов от энергии первичного пучка показана на рисунке 2.4.

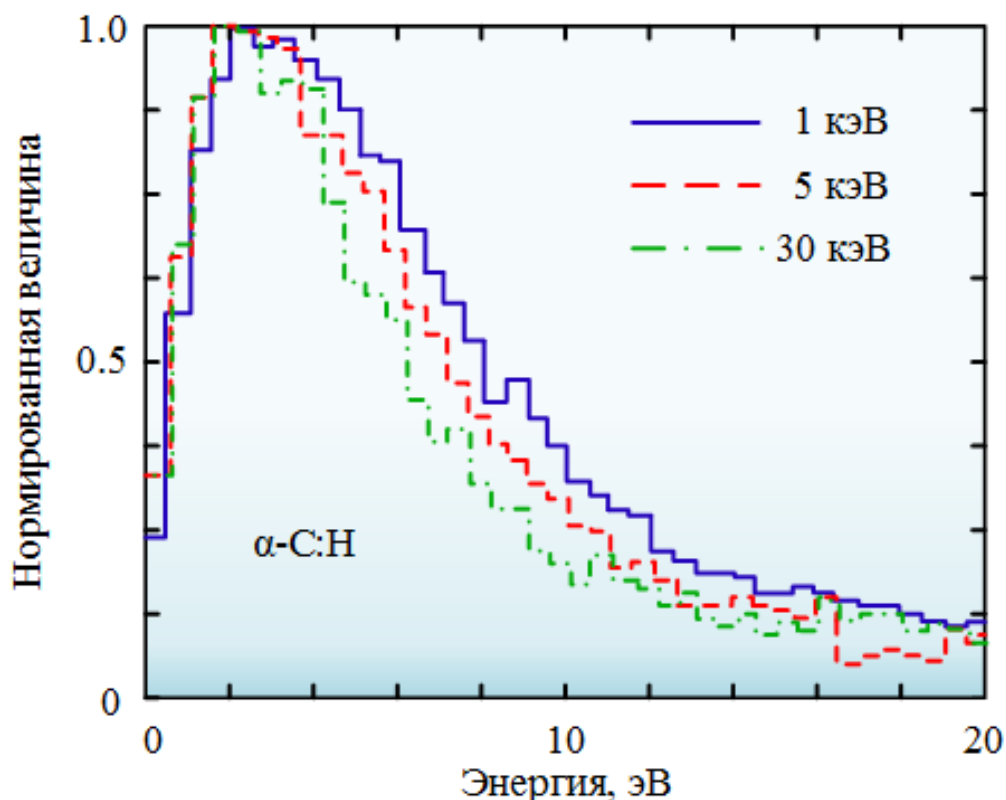


Рисунок 2.4 – Нормированная функция распределения вторичных электронов по энергиям

Если вторичные электроны эмитируются в приповерхностной области, то они имеют высокую вероятность сохранить свою энергию выходя за пределы облучаемой поверхности и вклад таких вторичных электронов в кривую энергетической зависимости возрастает. С другой стороны, высокоэнергичные первичные электроны проходят слой толщиной порядка 10 нм, сталкиваясь с электронами атомов вещества незначительное количество раз. В этой ситуации относительная вероятность эмиссии низкоэнергетичных вторичных электронов с поверхности возрастает. Описанный механизм объясняет наблюдаемое смещение пиков на рисунке 2.4 и их расширение для первичных электронов малой энергии.

Помимо установления закона распределения отражённых и вторичных электронов по энергиям, также необходимо знать направление их движения,



которое задаётся углом  $\theta$ . Первичный пучок электронов во всех численных экспериментах направлен перпендикулярно поверхности. На рисунке 2.5 в полярных координатах показано угловое распределение отражённых и вторичных электронов для первичного пучка с энергиями 5 и 30 кэВ.

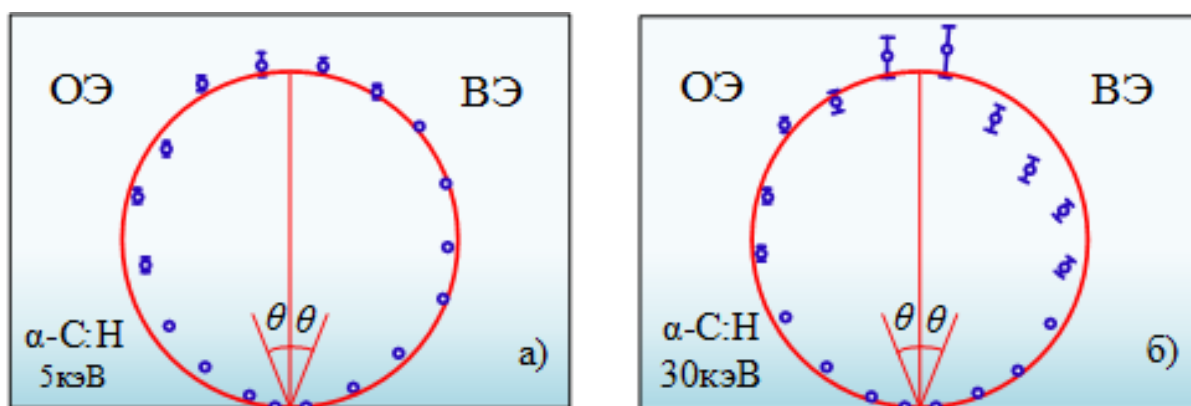


Рисунок 2.5 – Угловое распределение отражённых и вторичных электронов:

а) при  $E_{PE} = 5$  кэВ, б)  $E_{PE} = 30$  кэВ

Окружность, показанная сплошной линией отображает косинусоидальный закон распределения рассеянных частиц. Введем коэффициенты эмиссии отражённых ( $\eta$ ) и вторичных ( $\delta$ ) электронов, показывающие число электронов такого типа порождённых одним первичным электроном. Расчёты показывают, что для энергии 5 и 30 кэВ коэффициент  $\delta$  соответственно равен 0,775 и 0,185, а коэффициент  $\eta_{5\text{кэВ}} = 0,415$  и  $\eta_{30\text{кэВ}} = 0,345$ . Предполагая, что количество отражённых и вторичных электронов равно  $M_1$ , получим, что средняя погрешность расчётов должна быть пропорциональна  $1/\sqrt{M_1}$ . Пользуясь этой оценкой на рисунке 2.5 были построены отрезки, показывающие погрешности оценки углового распределения отражённых и вторичных электронов. При низкой энергии первичного пучка угловое распределение вторичных электронов подчиняется косинусоидальному закону распределения. Распределение отражённых электронов не подчиняется этому закону при всех углах отражения. Для первичного пучка высокой энергии напротив распределение отражённых электронов достаточно хорошо согласуется с косинусоидальным законом, в то

время как распределение вторичных электронов заметно отклоняется от закона косинуса. При высоких энергиях первичного пучка электронов наблюдается заметно выраженная эмиссия отражённых и вторичных электронов при малых углах  $\theta$ . Полученные закономерности, используются ниже для нахождения пространственного и латерального распределения вторичных и отражённых электронов.

Для нахождения пространственного распределения вторичных и отражённых электронов, приходящихся на единицу поверхности от расстояния  $r$  необходимо разделить пространство на конечно число окружностей. Расстояние между ближайшими окружностями равно  $dr$ . Если на площадь между  $m$  и  $m+1$  кругами эмитируются  $M_2$  электронов, то поверхностная интенсивность будет равна:

$$I_{SE} = \frac{M_2}{(2m+1)\pi dr^2}. \quad (2.41)$$

Первичный пучок электронов, как показано в работе [91], достаточно хорошо аппроксимируется функцией распределения Гаусса:

$$I(r) = I_0 \exp\left[-\left(\frac{r}{\xi}\right)^2\right], \quad (2.42)$$

где  $\xi$  – диаметр электронного пучка.

Рассчитанные значения радиального распределения вторичных и отражённых электронов, эмитированных под действием первичного пучка диаметром 3 нм и энергией 5, 30 кэВ показаны на рисунке 2.6. Кривые нормализованы относительно максимальных значений.

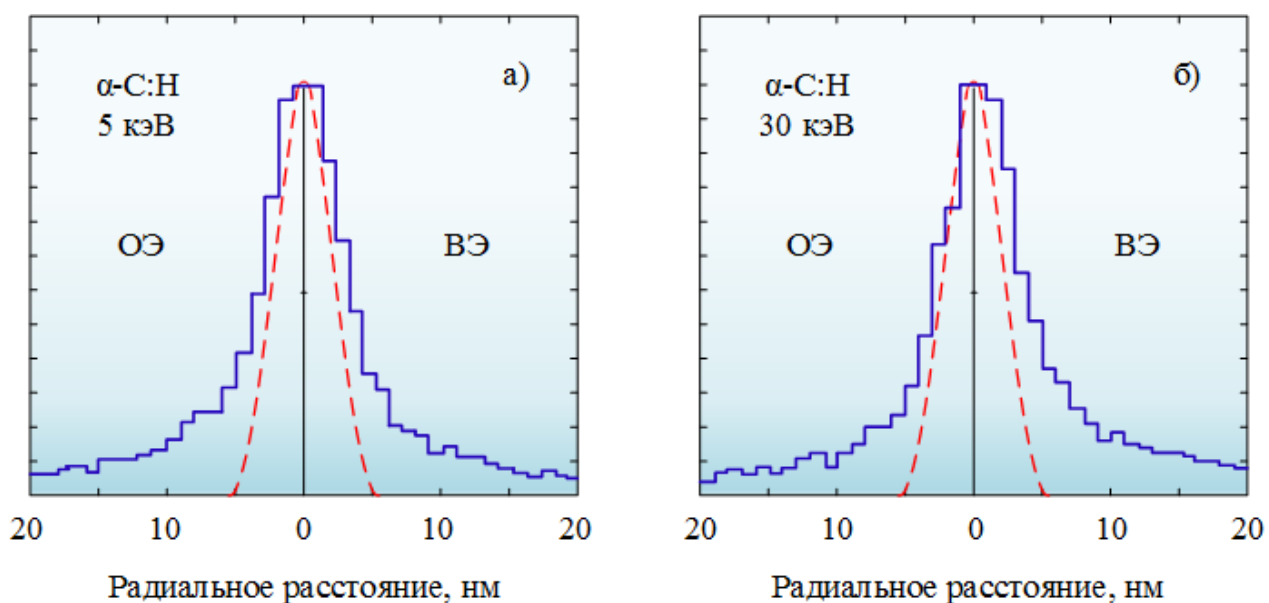


Рисунок 2.6 – Радиальное распределение отражённых и вторичных электронов: а) при 5 кэВ; б) при 30 кэВ

Из рисунка 2.6 видно, что радиальной распределение отражённых и вторичных электронов весьма слабо зависят от энергии первичного пучка. Это можно объяснить, тем что первичные электроны создают вторичные электроны только в приповерхностных слоях, сталкиваясь ограниченное количество раз. Следовательно, первичные электроны большей энергии приводят к незначительному расширению пространственного распределения вторичных электронов. Полная ширина пика пространственного распределения интенсивности вторичных электронов на полувысоте увеличивается с 7,5 нм ( $E_{PE} = 5$  кэВ) до 9,4 нм ( $E_{PE} = 30$  кэВ). Для отражённых электронов характерно незначительное сужение кривой пространственного распределения. Полная ширина на полувысоте уменьшается с 7,8 нм ( $E_{PE} = 5$  кэВ) до 7,0 нм ( $E_{PE} = 30$  кэВ).

Пространственное распределение интенсивности отражённых и вторичных электронов не позволяет судить о латеральном распределении их интенсивности вблизи облучаемой поверхности, которое может быть найдено интегрированием радиальных распределений вдоль направления параллельного поверхности. На рисунке 2.7 показано рассчитанное латеральное распределением интенсивностей отражённых и вторичных электронов для первичного пучка с энергиями 5 и 30 кэВ.

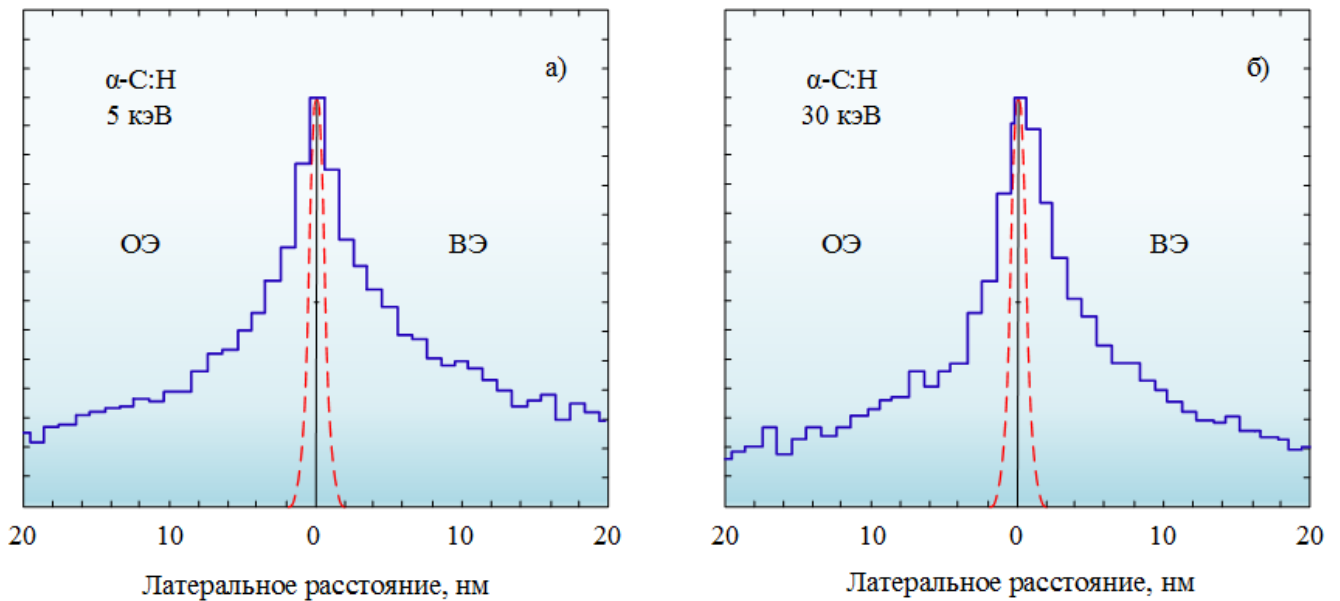


Рисунок 2.7 – Латеральное распределение отражённых и вторичных электронов: а) при 5 кэВ; б) при 30 кэВ

Основное отличие латерального распределения от радиального заключается в наличие ярко выраженного пика распределения вторичных и отражённых электронов. Кроме того, полная ширина латерального распределения на полувысоте намного больше, чем та же величина для радиального распределения (см. рисунок 2.4). Для отражённых электронов полная ширина на полувысоте уменьшается с 22,6 нм ( $E_{PE} = 5$  кэВ) до 15,4 нм ( $E_{PE} = 30$  кэВ). Для вторичных электронов этот параметр также снижается с 29,4 нм ( $E_{PE} = 5$  кэВ) до 25,4 нм ( $E_{PE} = 30$  кэВ).

На рисунке 2.8 в обобщённом виде представлены результаты расчётов полной ширины на полувысоте интенсивности вторичных и отражённых электронов от энергии первичных электронов в диапазоне 1-30 кэВ с шагом 5 кэВ, выполненных по описанной модели.

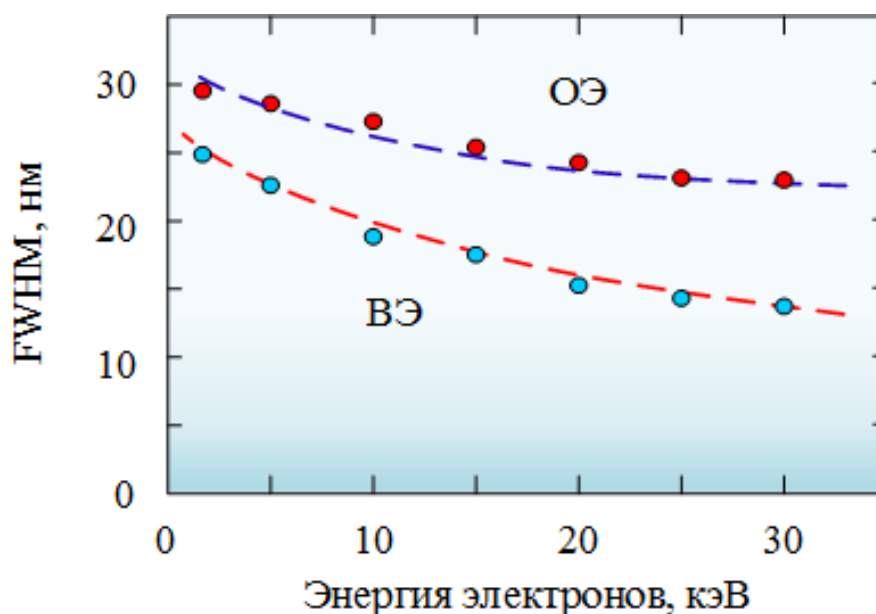


Рисунок 2.8 – Зависимость полной ширины на полувысоте латерального распределения отражённых и вторичных электронов от энергии первичного пучка

Отметим, эффект сильного латерального размытия интенсивности вторичных электронов по сравнению с диаметром первичного пучка. Наблюдается почти пятикратное отличие диаметров первичного пучка и «ростового потока вторичных электронов».

### 2.3 Оценка сечений ионизации и диссоциации углеводородных молекул

Важнейшими параметрами аналитической или имитационной моделей электронно-лучевой кристаллизации является сечения ионизации и диссоциации углеводородсодержащих молекул ростового вещества. К сожалению, достоверных экспериментальных данных по сечениям ионизации и диссоциации молекул типа  $C_xH_y$  практически нет. Сложность экспериментального измерения этих параметров состоит в необходимости точности определения числа электрически нейтральных фрагментов диссоциировавшей молекулы. Наиболее исследованными углеводородсодержащими молекулами являются  $CF_4$  и  $CH_4$  [92]. Для тетрафторида углерода определены сечения ионизации и диссоциации в широком интервале

энергий первичных электронов. Для метана энергетический диапазон сужен, но в интервале от 10 эВ до 20 кэВ имеются данные сечению ионизации [93].

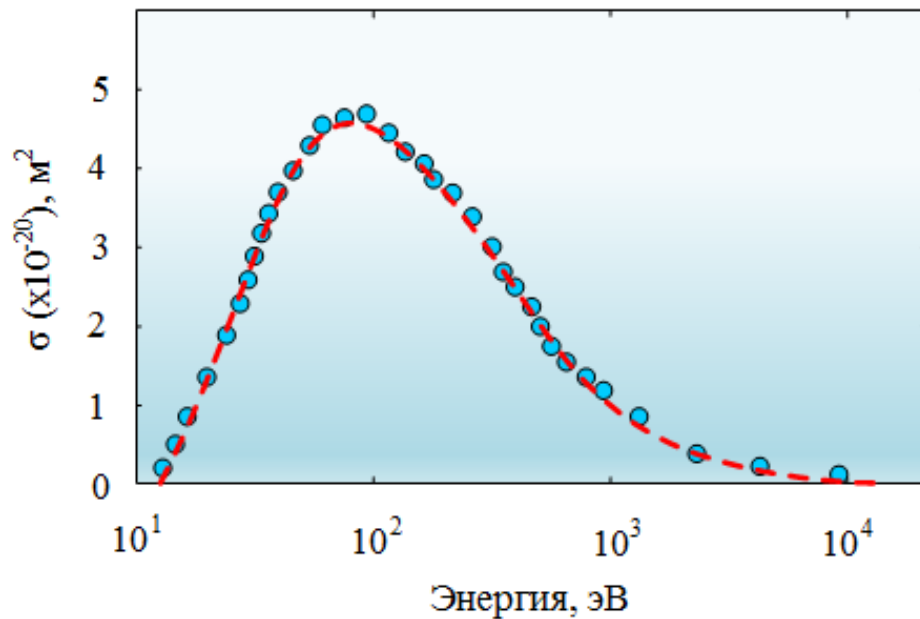


Рисунок 2.9 – Энергетическая зависимость сечения ионизации молекулы метана [93]

Сечение ионизации  $CH_4$  для энергий 10 эВ составляет порядка  $0,2 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>. При 100 эВ достигает максимума  $4,5 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup> и затем достаточно плавно уменьшается до исходного значения при энергии 10 кэВ.

Предложена эмпирическая формула, позволяющая найти сечение ионизации по экспериментальным данным шестнадцати типов углеводородных молекул [94]. В качестве параметров выступают пороговая энергия  $E_{пор}$ , энергия при которой наблюдается максимум кривой  $\sigma(E_{max})$  и подгоночный параметр  $\lambda$ :

$$\sigma_{ioniz}(E) = \begin{cases} 0, E < E_{пор} \\ \sigma_{max} \left( 1 - \frac{(E_{max} - E)^2}{(E_{max} - E_{пор})^2} \right), E_{пор} < E < E_{max} \\ \sigma_{max} \exp\left(-\frac{E - E_{max}}{\lambda}\right), E > E_{max} \end{cases} \quad (2.43)$$

Значения параметров  $E_{пор}$ ,  $E_{max}$  и  $\lambda$  для молекул вида  $CH_y$  и  $C_2H_y$  приведены в таблице 2.1. Для молекул вида  $C_3H_y$  сходные данные можно найти в работе [94]. Параметр  $E_{max}$  слабо зависит от химического состава молекул  $C_xH_y$  и находится в

интервале от 70 до 90 эВ. Приведем эмпирическую формулу, позволяющую найти  $E_{max}$  (эВ) для любой молекулы  $C_xH_y$ :

$$E_{max} = 7.71x + 1.31y + 67.0 \quad (2.44)$$

Подгоночный параметр  $\lambda$  можно найти из выражения:

$$\lambda = -64.3739x + 35.3963y + 668.358 \quad (2.45)$$

Таблица 2.1 – Подгоночные параметры для определения сечений ионизации  $C_xH_y$

Типы молекул	$E_I$ , эВ	$E_{max}$ , эВ	$\sigma_{max}$ ( $\times 10^{-20}$ ), м <sup>2</sup>	$\lambda$ , эВ
CH	10,64	70	2,03	470,6
CH <sub>2</sub>	10,40	80	2,38	958,7
CH <sub>3</sub>	9,84	79	2,73	582,7
CH <sub>4</sub>	12,51	83	3,89	757,9
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	11,40	87	5,07	633,6
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	10,51	90	5,86	667,8
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	11,52	86	6,27	742,2

Максимальное сечение ионизации  $\sigma_{max}$  (м<sup>2</sup>), также можно задать линейным уравнением вида:

$$\sigma_{max} = (2.36x + 0.413y - 0.631) \times 10^{-20}, \quad (2.46)$$

Сечение диссоциации углеродсодержащих молекул, также может быть выражено достаточно простыми эмпирическими формулами:

$$\sigma_{diss}(E) = \begin{cases} 0, E < E_{nop} \\ \sigma_{max} \left(1 - \frac{(E_{max} - E)^2}{(E_{max} - E_{nop})^2}\right), E_{nop} < E < E_{max} \\ \sigma_{max} \exp\left(-\frac{E - E_{max}}{\lambda}\right), E > E_{max} \end{cases} \quad (2.47)$$

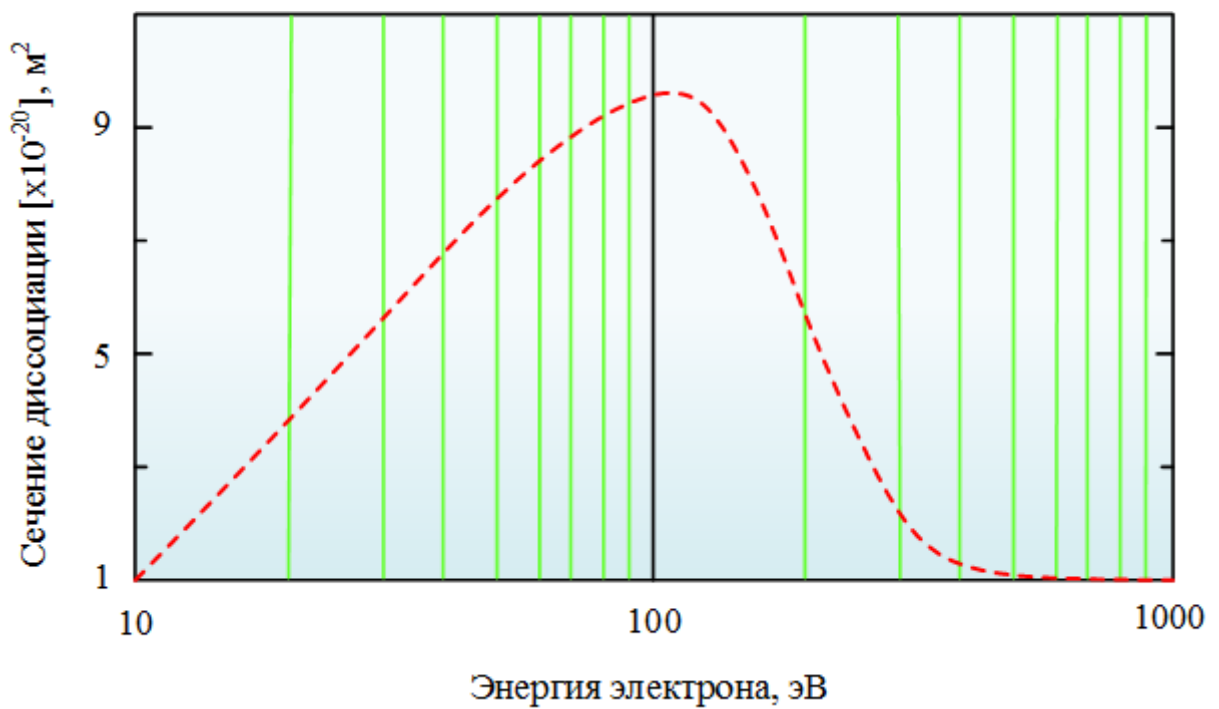
В таблице 2.2 представлены данные для определения сечений диссоциаций молекул  $C_xH_y$ .

Таблица 2.2 – Подгоночные параметры для определения сечений диссоциации  $C_xH_y$ 

Типы молекул	$E_{max}$ , эВ	$\sigma_{max}$ ( $\times 10^{-20}$ ), м <sup>2</sup>
CH <sub>2</sub>	77,3	2,05
CH <sub>3</sub>	78,6	2,38
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	85,0	3,94
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	86,4	4,27
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	95,4	6,49
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	96,7	6,82
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	105,7	9,04
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	107,0	9,37

Табличные данные для максимального сечения диссоциации  $\sigma_{max}$  (м<sup>2</sup>) можно обобщить формулой:

$$\sigma_{max} = (1.89x + 0.330y - 0.505) \times 10^{-20} \quad (2.48)$$

Рисунок 2.10 – Энергетическая зависимость сечения диссоциации молекулы C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>



Пользуясь выражениями (2.46) и (2.48) были рассчитаны сечения ионизации и диссоциации различных типов молекул  $C_xH_y$ . В качестве примера на рисунке 2.10 показана энергетическая зависимость сечения диссоциации, рассчитанная с помощью формулы (2.48) для молекулы  $C_4H_7$ .

## 2.4 Оценка времени адсорбции и коэффициента поверхностной диффузии углеродсодержащих молекул ростового вещества

Молекулы ростового вещества, находящиеся в газовой фазе, осаждаются на поверхность твёрдого тела. Возможны два процесса: отражение молекулы от поверхности или её адсорбция. Процесс отражения молекул характеризуется коэффициентом отражения  $\beta_{отр}$ , который чаще всего выражают через коэффициент прилипания  $\alpha_{пр}$ :

$$\beta_{отр} = 1 - \alpha_{пр}, \quad (2.49)$$

Количество адсорбированных молекул, при известном числе падающих в единицу времени на единицу поверхности  $N_0$ , можно определить по формуле:

$$N_{адсорб} = \alpha_{пр} N_0, \quad (2.50)$$

Параметром, характеризующим адсорбцию, является время релаксации  $\tau$ . Адсорбция является экзотермическим процессом, при котором выделяется энергия  $\Delta H_{адсорб}$ . Средняя энергия адсорбции молекул углеводородов  $C_xH_y$  к углероду не сильно зависит от их состава и находится в пределах 392-442 кДж/моль. Следовательно, энергию адсорбции к чистому углероду и к растущей поверхности  $C_xH_y$  с высокой степенью достоверности можно считать одинаковой, иными словами  $\Delta H_{адсорб}(C_xH_y - C) \approx \Delta H_{адсорб}(C_xH_y - C_xH_y)$ . Время релаксации  $\tau$  в зависимости от температуры поверхности  $T$  можно оценить экспоненциального выражения:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{адсорб}}{RT}\right), \quad (2.51)$$

где  $\tau_0$  – коррелирует с периодом вибрации молекулы и составляет  $10^{-13} - 10^{-12}$  с,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Равновесная поверхностная концентрация адсорбированных молекул зависит не только от времени релаксации  $\tau$ , но также в большей степени от коэффициента поверхностной диффузии  $D_s$ . Роль поверхностной диффузии в процессе электронно-стимулированного роста углеродсодержащих плёнок из молекул остаточных газов являлась предметом экспериментальных исследований Харта, Мюллера, Волла, Рэймера и Аммэна [60, 95-97]. Опираясь на эти экспериментальные данные и классическую теорию поверхностной диффузии [98] проведем количественные оценки коэффициента поверхностной диффузии для молекул типа  $C_xH_y$ .

Предположим, что электронный пучок движется в растровом режиме со временем  $t_{распр}$ , являющимся периодом в течение которого электронный пучок возвращается в исходное состояние внутри выбранной локальной области. Если молекула под воздействием электронного пучка диссоциирует, то в отсутствие поверхностной диффузии по истечении  $t_{распр}$  в этой локальной области не будет иных молекул ростового вещества. Процесс электронно-стимулированной кристаллизации приостановится. Однако, если время заполнения  $\tau_{fill}$  этой локальной области будет меньше, чем  $t_{распр}$ , то в эту область за счёт поверхностной диффузии поступит новая молекула способная также к диссоциации. В этом случае процесс электронно-стимулированной кристаллизации будет развиваться. Учитывая, что размеры области, в которой локализован электронный пучок не велики, то при проведении эксперимента будет наблюдаться рост hill-структур [99]. Очевидно, что высота hill-структуры будет снижаться с уменьшением  $t_{распр}$  при условии  $t_{распр} > \tau_{fill}$ .

Запишем дифференциальное уравнение, позволяющее найти поверхностную концентрацию углеводородных молекул в момент времени  $t$  в точке, характеризующейся координатой  $x$ :

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D_s \nabla^2 n(x,t), \quad (2.52)$$

где  $n(x,t)$  – поверхностная концентрация молекул  $C_xH_y$ ,  $D_S$  – коэффициент поверхностной диффузии.

Для hill-структуры начальные условия задаются системой:

$$n(r, t = 0) = \begin{cases} n_r & \text{если } 0 < r < d \\ n_0 & \text{если } r > d \end{cases}, \quad (2.53)$$

где  $2d$  – диаметр облучаемой области,  $n_r$  – поверхностная концентрация оставшихся после диссоциации молекул, стимулированная единичным актом облучения.

Решением уравнения (2.52) с граничными условиями (2.53) является выражение вида:

$$n(r = 0, t = \tau_{распр}) = n_r + (n_0 - n_r) \exp\left(\frac{-d^2}{4D_S t_{распр}}\right), \quad (2.54)$$

Воспользуемся безразмерным временем  $t_{распр} = 4D_S t_{распр}/d^2$ , тогда зависимость приведенной концентрации  $n'_0 = n(0, t_{распр})/n_0$  от  $t'_{распр}$  отразим на рисунке 2.11.

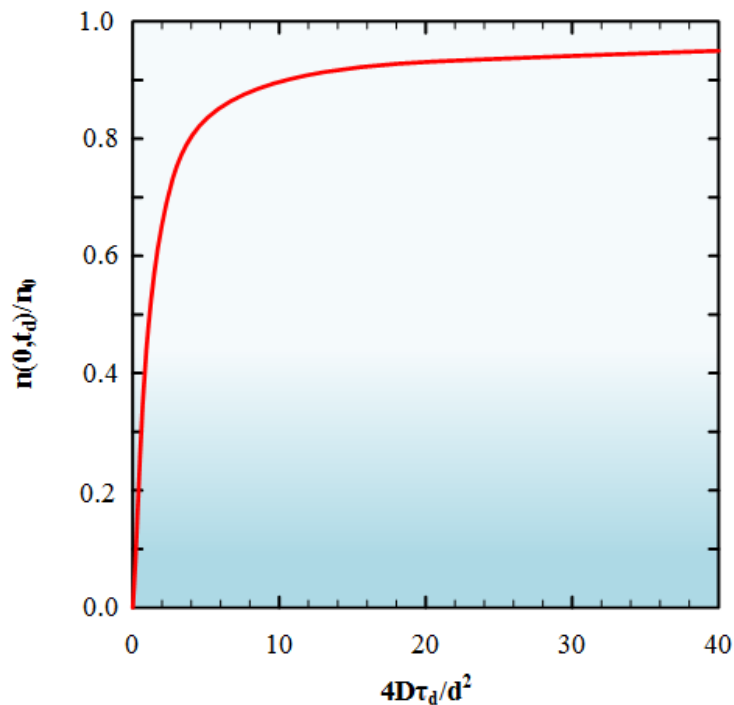


Рисунок 2.11 – Зависимость приведенной концентрации  $n'_0$  от безразмерного времени  $t'_{распр}$

Пусть концентрация углеводородных молекул на расстоянии  $r_e$  равна  $n_0$ , тогда количество молекул, достигших за счёт поверхностной диффузии области радиусом  $r_0$ , можно найти из дифференциального уравнения:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{2\pi D_s n_0}{\ln\left(\frac{r_e}{r_0}\right)}, \quad (2.55)$$

В случае, если плотности электронного пучка недостаточно, чтобы провзаимодействовать с каждой молекулой объёмом  $v$ , то необходимо использовать поправочный коэффициент, учитывающий дозу экспозиции  $D$  и сечение реакции  $\sigma$ :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{2\pi D_s n_0}{\left(1 + \frac{1}{D\sigma}\right) \ln\left(\frac{r_e}{r_0}\right)}. \quad (2.56)$$

Скорость изменения объёма осаждённого слоя можно найти из выражения:

$$\frac{dV}{dt} = v \frac{dn}{dt} = \frac{2\pi D_s h_0}{\left(1 + \frac{1}{D\sigma}\right) \ln\left(\frac{r_e}{r_0}\right)}, \quad (2.57)$$

где  $h_0 = v n_0$  – эффективная толщина диффузионного слоя.

Из полученного уравнения (2.57) видно, что скорость осаждения при высокой плотности электронного пучка ( $D\sigma \gg 1$ ) практически не зависит от его диаметра. Для пучка малой плотности ( $D\sigma \ll 1$ ) скорость осаждения практически пропорциональна дозе экспозиции. Для случая ( $D\sigma = 1$ ) скорость осаждения равна половине максимально возможной скорости осаждения.

Отметим, что коэффициент поверхностной диффузии  $D_s$  зависит от температуры по экспоненциальному закону:

$$D_s = D_{s0} \exp\left(\frac{-E_s}{kT}\right), \quad (2.58)$$

Энергия активации  $E_s$  углеводородных молекул была измерена Воллом [97] и Хартом [95] и находилась внутри интервала 0,6 – 0,97 эВ.

## 2.5 Двумерная имитационная модель электронно-стимулированной кристаллизации

Рассмотренные в п. 2.2-2.4 подходы к моделированию движения первичных и вторичных электронов, а также диссоциации углеводородных молекул позволили создать модель электронно-стимулированной кристаллизации аморфных углеродных наноструктур произвольной формы. Разработанная математическая модель является двумерной.

Электронный пучок имеет профиль удовлетворительно, описываемый распределением Гаусса. Внутри пучка электронов последовательно выделяется один электрон и отслеживается траектория его движения. Предварительные вычислительные эксперименты показали, что для устойчивых результатов моделирования вполне достаточно  $10^5$  первичных электронов. Для моделирования пучок разбивается на 1000 элементарных ячеек. Линейный размер каждой ячейки для пучка с максимальным диаметром не превышает  $0,3 \text{ \AA}$ . Площадь, под кривой распределения Гаусса, соответствует общему числу первичных электронов в пучке. Количество электронов внутри каждого элементарного столбца пучка было пропорционально произведению высоты этого столбца на длину элементарной ячейки.

Предполагалось, что подложка была плоской и покрыта слоем адсорбированного вещества конечной толщины. Количество элементарных ячеек, на которые разделялась подложка в начале моделирования было в 10 раз больше, количества элементарных ячеек на которые разделялся пучок. При моделировании для ускорения расчётов количество крайних ячеек на подложке сокращалось, если в них не происходила диссоциация углеводородных молекул при использовании 15% электронов от их общего числа. Иными словами, границы области моделирования подложки динамически сокращались за счёт отбрасывания ячеек в которых кристаллизации под действием пучка не происходила.

Для веществ прекурсоров использовались сечения диссоциации, найденные в п. 2.3. В модели также учитывалась поверхностная диффузия согласно

выражениям, приведенным в п. 2.4. На рисунке 2.12 в качестве примера показан результат моделирования электронно-стимулированной кристаллизации одиночной углеродной наноструктуры при  $E = 5$  кэВ.

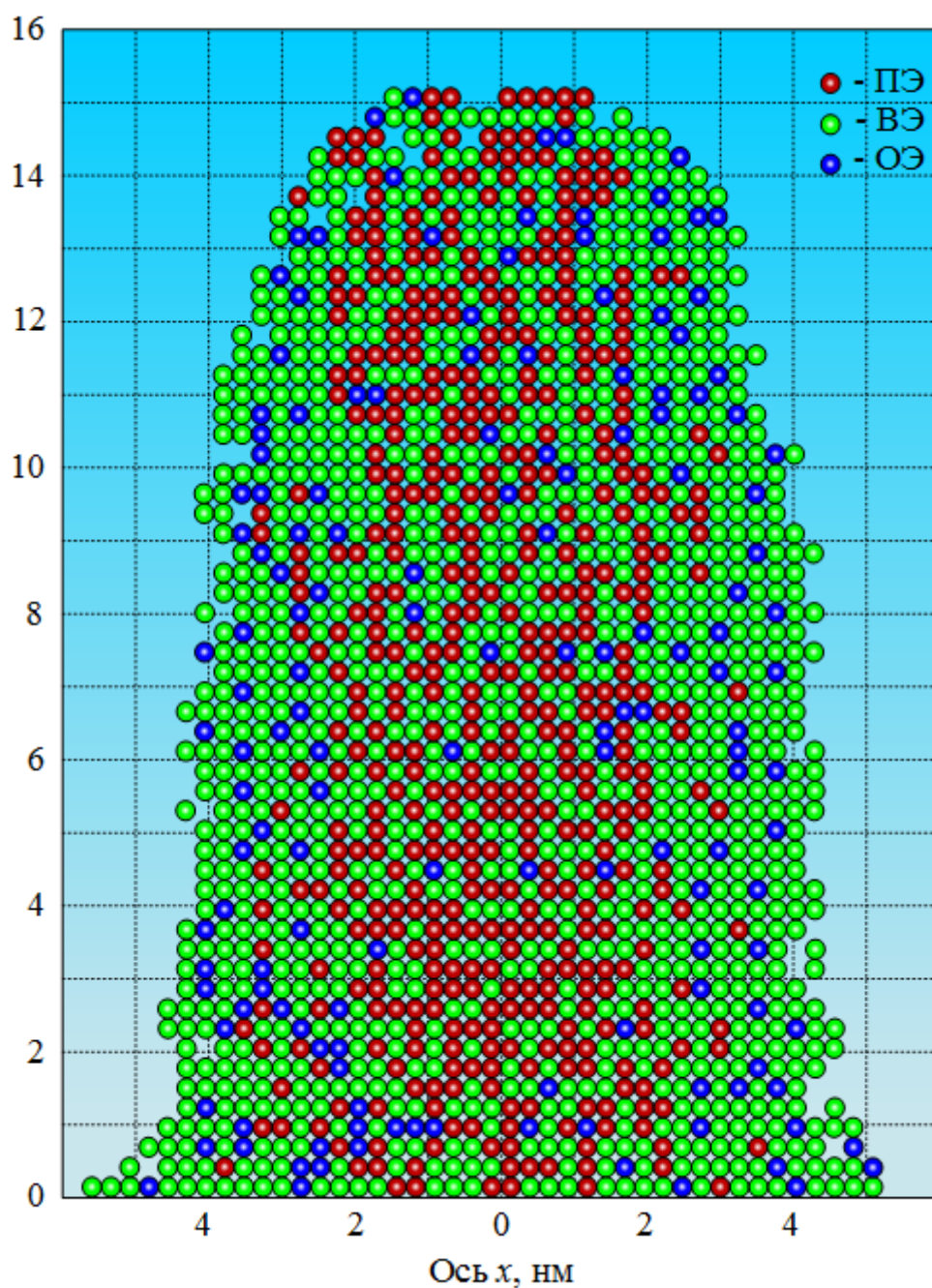


Рисунок 2.12 – Пример результата моделирования электронно-стимулированной кристаллизации углеродной наноструктуры:

ПЭ – первичные электроны; ВЭ – вторичные электроны;

ОЭ – отраженные электроны

## 2.6 Выводы по главе 2

1. Разработана аналитическая модель электронно-стимулированной кристаллизации, отличающаяся от «классической» модели Кристи учетом фазы адсорбции прекурсора до начала воздействия электронным пучком и введением в модель различных факторов диссоциации молекул ростового вещества: первичных, вторичных, отраженных электронов и рентгеновского излучения. Получено аналитическое выражение для скорости процесса кристаллизации на примере наноструктуры цилиндрической формы с плоской границей фронта кристаллизации. Показано, что в условиях сильной радиационной десорбции скорость процесса будет лимитировать, в основном, коэффициентом радиационной десорбции. Напротив, при низкой радиационной десорбции скорость кристаллизации будет определяться коэффициентом адсорбции и потоком прекурсора, но не будет зависеть от потока первичных электронов.

2. Разработана имитационная модель электронно-стимулированной кристаллизации, основанная на расчете траекторий движения первичных электронов, вторичных и отраженных электронов и учете особенностей диссоциации углеводородных молекул  $C_xH_y$  и их поверхностной диффузии.

3. Построены нормированные функции распределения вторичных электронов по энергиям для первичных электронов с энергиями 0,5, 1 и 10 кэВ. Выявлено смещение и уширение пиков таких нормированных функций при увеличении энергии пучка. Теоретически рассчитаны угловые распределения вторичных и отраженных электронов для первичного пучка с энергиями 5 и 30 кэВ. Для этих энергий коэффициенты эмиссии вторичных электронов  $\delta$  равны 0,775 и 0,185, а коэффициент эмиссии отраженных электронов 0,415 и 0,345 соответственно.

4. Рассчитаны и представлены гистограммы радиального и латерального распределений отраженных и вторичных электронов на поверхности углеродной наноструктуры. Полная ширина пика пространственного радиального распределения интенсивности вторичных электронов на полувысоте увеличивается с 7,5 нм (5 кэВ) до 9,4 нм (30 кэВ). Для отраженных электронов характерно

незначительное сужение кривой пространственного радиального распределения. Полная ширина на полувысоте уменьшается с 7,8 нм (5 кэВ) до 7,0 нм (30 кэВ). Показано, что основное отличие латерального распределения от радиального заключается в наличие ярко выраженного пика распределения вторичных и отраженных электронов. Кроме того, полная ширина латерального распределения на полувысоте намного больше, чем та же величина для радиального распределения. Для отражённых электронов полная ширина на полувысоте уменьшается с 22,6 нм (5 кэВ) до 15,4 нм (30 кэВ). Для вторичных электронов этот параметр также снижается с 29,4 нм (5 кэВ) до 25,4 нм (30 кэВ). Построены калибровочный график зависимости полной ширины на полувысоте латерального распределения отражённых и вторичных электронов от энергии первичного пучка в рабочем диапазоне энергий от 0,5 до 30 кэВ.

5. Получены аналитические выражения для сечений ионизации и диссоциации углеводородных молекул  $C_xH_y$  в широком энергетическом диапазоне. Показано, что для энергий первичного пучка ниже некоторого порогового  $E_{пор}$  значения сечение диссоциации равно нулю. В диапазоне от  $E_{пор}$  до  $E_{max}$  зависимость сечения диссоциации носит квадратичный характер, который для энергий выше  $E_{max}$  меняется на экспоненциальный. Получена полуэмпирическая формула, позволившая построить график зависимости сечений диссоциации и ионизации углеводородных молекул-прекурсора  $C_xH_y$  от энергии первичных электронов.



## ГЛАВА 3. АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

### 3.1 Требования к технологическому оборудованию

Суть метода электронно-стимулированной кристаллизации основана на взаимодействии пучка ускоренных электронов с твёрдым веществом в среде с низким парциальным давлением остаточных молекул вещества. Несмотря на достаточно простую идею, реализация данного метода требует сложных технических решений. Технологическое оборудование для электронно-стимулированной кристаллизации должно включать следующие основные узлы и компоненты:

- высоковакуумная система;
- система контроля давления;
- источник высокоэнергетичных электронов;
- электронно-оптическая система;
- система развертки и позиционированием пучка электронов;
- система крепления и перемещения подложки/образца;
- система контроля роста наноструктур *in situ*.

Представленным требованиям отвечают большинство из серийно выпускаемых растровых электронных микроскопов, поэтому далее в описании узлов и компонентов технологического оборудования большая часть будет относиться именно к их устройству и функционированию. Однако при переходе к промышленному или серийному применению данного метода, компоненты и узлы могут изменяться, поэтому ниже будут описаны основные принципы работы ключевых узлов технологического оборудования для электронно-стимулированной кристаллизации.

### 3.2 Вакуумная система

Технически принято разделять степень вакуума на предварительный (форвакуум) с давлением от  $10^2$  до  $10^{-2}$  Па, высокий с давлением от  $10^{-2}$  до  $10^{-7}$  и сверхвысокий вакуум с давлением ниже  $10^{-7}$  Па. Это связано с тем, что получение и измерение каждой области давлений требует применения качественно различных технологических решений.

Создание высокого вакуума для получения аморфных углеродных наноструктур методом электронно-стимулированной кристаллизации является первостепенной задачей по двум основным причинам. Первая, высоковакуумные условия нужны для работы источника электронов и формирования тонкого электронного зонда. Поскольку в атмосфере кислорода источник электронов – нагретая вольфрамовая нить, либо любой другой источник, интенсивно окисляется и приходит в непригодность, а пучок электронов интенсивно рассеивается за счёт частого соударения с молекулами атмосферных газов. Второй причиной является необходимость минимизации загрязняющих примесей, как на поверхности подложки, на которой проводится осаждение, так и в процессе формирования наноструктур из аморфного углерода.

Механизм получения высокого вакуума реализуется по двухступенчатой схеме (см. рисунок 3.1). Сначала происходит запуск форвакуумного насоса для получения предварительного вакуума. При достижении форвакуума в работу включается турбомолекулярный насос, который обеспечивает стабильную откачку газа для получения чистого и сухого вакуума без примесей или загрязнений в пределах  $10^{-3}$  –  $10^{-4}$  Па. Наиболее часто в лабораториях используется пластинчато-роторные форвакуумный насос, поскольку он обладает малыми выбросами паров масла в процессе работы и достаточно низким уровнем шума. В качестве финишного насоса чаще всего применяют турбомолекулярный насос роторного типа вертикального расположения.

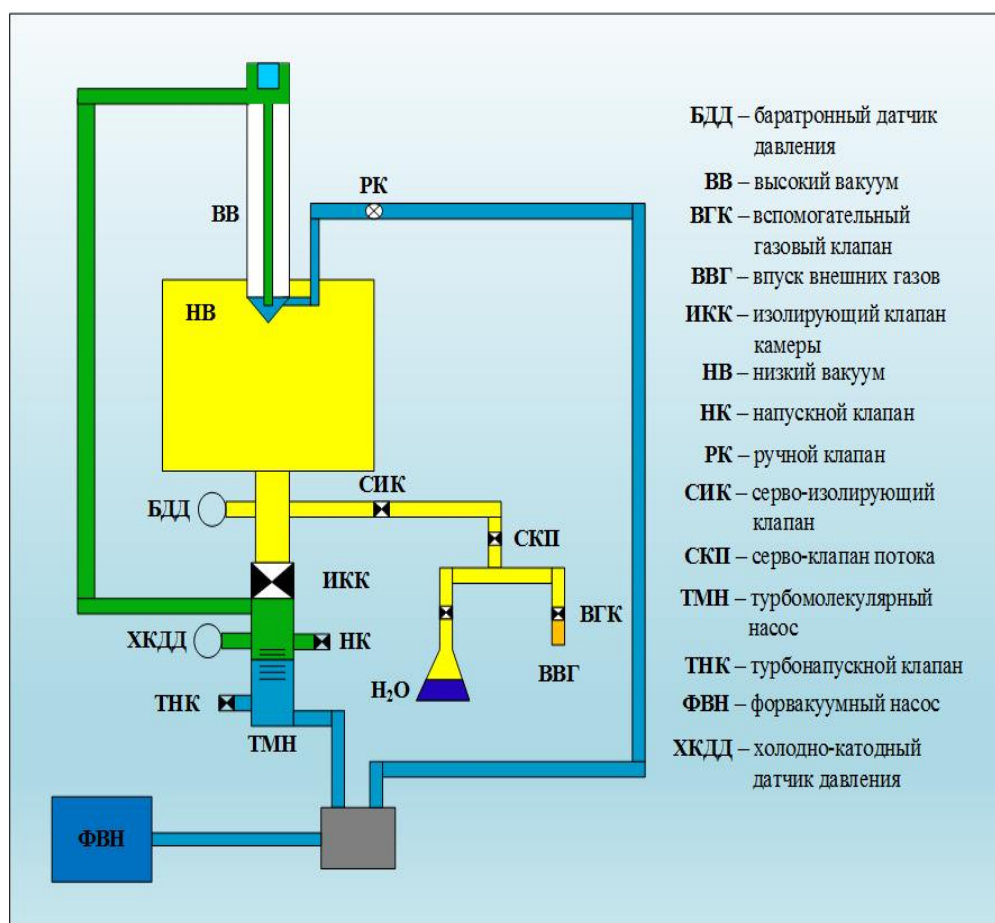


Рисунок 3.1 – Вакуумная система технологической установки для электронно-стимулированной кристаллизации

В данной вакуумной системе откачка производится из двух основных секций установки: электронной колонны и ростовой камеры. В режиме высокого вакуума в обеих секциях поддерживается высокий вакуум для обеспечения максимальной разрешающей способности метода электронно-стимулированной кристаллизации. При необходимости использования внешних газов-прекурсоров в ростовую камеру производится впуск газов-прекурсоров, в электронной колонне сохраняется высокий вакуум, а в камере создаётся необходимое давление. При замене подложки на которую выполняется осаждение углерода обе секции заполняются воздухом. Все клапаны управляются автоматикой за исключением клапана РК, управляемого вручную.

### 3.2.1 Форвакуумный насос

Для получения форвакуума в высоковакуумной системе, применяют пластинчато-роторный маслоуплотняемый двухступенчатый насос. В таких насосах используется рециркуляционная смазка, которая создает надежное уплотнение рабочей камеры для получения хорошего уровня вакуума и являясь дополнительным охладителем, обеспечивает слаженный ход составляющих механизмов. Форвакуумный насос, обеспечивающий предварительное разрежение на входе основного насоса в составе единой вакуумной системы выполняет двойную задачу. Во-первых, двухступенчатый форвакуумный насос выполняет откачку воздуха, газа или пара из замкнутого объема до необходимого уровня вакуума (низкого или среднего). Во-вторых, его можно использовать для предварительной подготовки газа, его разрежения, а также для поддержания стабильного уровня давления на выходе. Схематично устройство форвакуумного насоса отображено на рисунке 3.2.

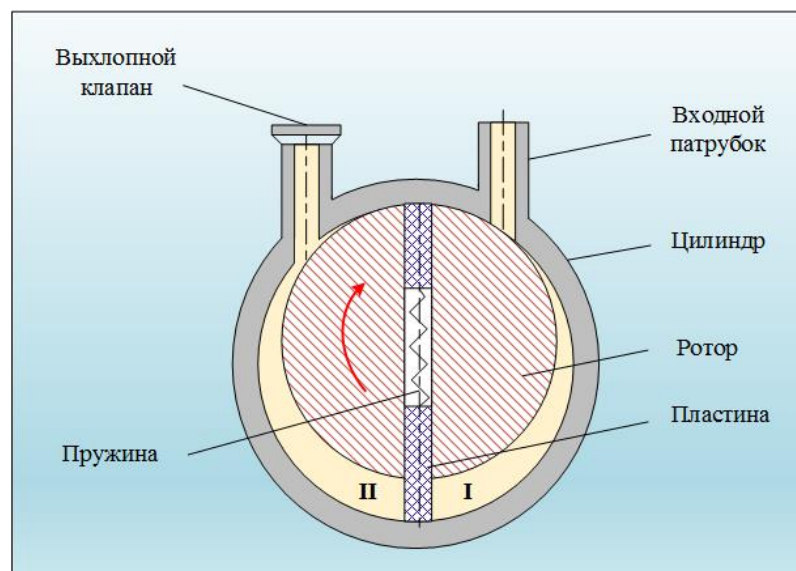


Рисунок 3.2 – Устройство форвакуумного насоса

Принцип действия форвакуумного насоса заключается в следующем. В полости статора происходит вращение цилиндрического ротора. Ось ротора при вращении совпадает с осью полости статора и отклоняется от собственной оси. Образующая ротора скользит по поверхности полости статора при этом пластина

с помощью пружины прижимается к ротору и совершает вертикальные колебания в прорези статора. Полость статора делится на два объёма (расширяющийся - I и сжимающийся – II), с помощью пластины и ротора. Первый объём соединён с областью от куда происходит откачка газов, второй – через выхлопной клапан соединен с внешней средой. Камера насоса располагается в ёмкости с вакуумным маслом. Вакуумное масло смазывает ротор и уплотняет соприкасающиеся линии ротора, статора и пластиной, а также предотвращает всасывание воздуха через сочленения.

### 3.2.2 Турбомолекулярный насос

Для достижения необходимого разрежения давления в ростовой камере и электронной колонне используют высоковакуумный турбомолекулярный насос. Турбомолекулярные насосы или турбонасосы сочетают принцип работы осевого компрессора и молекулярного увлечения, при вращении ротора крайние точки на его окружности могут иметь линейные скорости до 430 м/с. Поэтому вал такого насоса, в зависимости от диаметра самого насоса, имеет скорость вращения от 10 до 60 тыс. об/мин.

Эффект откачивания установки, состоящей из лопастей ротора и статора, обусловлен передачей импульсов от быстро вращающихся лопастей к откачиваемым молекулам газа. Молекулы, ударяясь о лопасти, адсорбируются к ним и через определенный промежуток времени вновь их покидают. В ходе данного процесса скорость лопастей суммируется с тепловой скоростью молекул. Во избежание потерь составляющей скорости, передаваемой лопастями, вследствие столкновения с другими молекулами необходимо, чтобы в насосе преобладал молекулярный поток, следовательно, средний свободный пробег должен превышать шаг лопасти.

Схематично турбомолекулярный насос представлен на рисунке 3.3. В корпусе насоса расположены неподвижные диски статора между которыми вращаются подвижные диски, жестко закрепленные на валу ротора. На

подвижных и не подвижных дисках имеются специальные прорези одинаковой формы, расположенные зеркально.

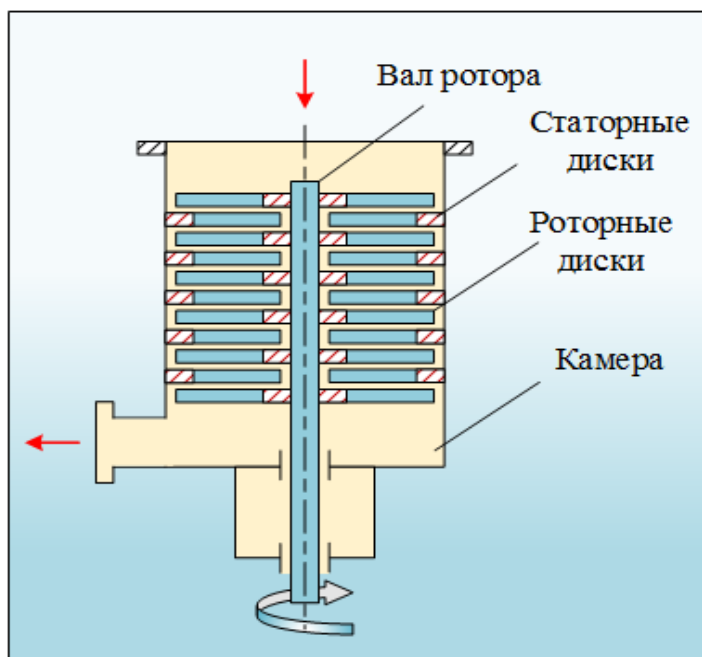


Рисунок 3.3 – Устройство турбомолекулярного насоса

Соотношение возможности пролета молекул газа в прямом и обратном направлениях и характеризуется степенью сжатия любого газа насосом. Чем легче используемый газ, тем лучше он проходит через насос, для таких газов степень сжатия гораздо меньше, а быстрота действия насоса больше.

Степень сжатия насосов по водороду составляет  $10^2 - 10^3$ , по азоту -  $10^7 - 10^{12}$ , а для углеводородов она составляет порядка  $10^{15}$  и будет возрастать, если частота вращения ротора данного насоса будет увеличиваться. Если угол наклона паза увеличивается, то это приводит к снижению степени сжатия и увеличению быстродействия насоса.

Рабочий диапазон впускных давлений турбомолекулярного насоса при постоянной скорости откачки варьируется от  $10^{-7}$  до 1 Па. При более низких давлениях, начиная со значения  $10^{-6}$  Па, быстродействие турбомолекулярных насосов значительно уменьшается за счет перетекания легких газов со стороны форвакуума в направлении откачиваемого сосуда и возрастания их парциального давления. Данное явление и обеспечивает наличие в роторной камере

технологической установки вещества для получения наноструктур из аморфного углерода методом электронно-стимулированной кристаллизации без необходимости ввода в камеру дополнительных углеродсодержащих газов-прекурсоров.

### 3.2.3 Система контроля давления

Контроль степени разреженности газов в установке для электронно-стимулированной кристаллизации и определение момента выхода её на рабочий вакуумный режим, обеспечивается с помощью специальных датчиков давления – вакуумметров. В высоковакуумной системе установки контроль всего диапазона давлений начиная с атмосферного и заканчивая высоким вакуумом (см п.3.2) выполняют различные типы вакуумметров, рассчитанные на разные диапазоны давлений. Для контроля давления на старте работы вакуумной системы, когда форвакуумный насос начинает откачку газов, создавая предварительный вакуум используется баратронный датчик давления. Данный тип датчиков давления позволяет определять давление (абсолютное и дифференциальное) в интервале  $10^4 - 10^5$  Па с точностью до 0,2% от показания. Сенсор баратронного датчика представляет собой металлическую ячейку, разделенную плоской металлической диафрагмой на две части. С одной из сторон диафрагмы расположены электроды. Диафрагма и электроды формируют две переменные ёмкости, включённые в плечи измерительного моста. При одинаковом давлении по обеим сторонам диафрагмы мост сбалансирован. Когда давление в одной из камер изменяется происходит деформация диафрагмы и ёмкости меняются, тем самым мост становится разбалансированным. Сигнал дисбаланса, получаемый в ходе измерений, усиливается и преобразуется в сигнал постоянного тока. Полученный электрический сигнал при помощи специально откалиброванного контроллера переводится в численное значение и выводится на специальный экран. Данный тип вакуумметров позволяет проводить измерение давления не зависимо от рода газа, в том числе агрессивных, коррозионных или смесей газов. Как видно из

рисунка 3.1 баратронный датчик давления используется для измерения давления непосредственно на стыке низковакуумной и высоковакуумной магистрали, а также ростовой камеры, в которой может создаваться высокий вакуум, низкий вакуум или атмосферное давление.

Измерение давления высоковакуумной магистрали производится с помощью ионизационного датчика с холодным катодом. Ионизационный датчик с холодным катодом служит для измерения уровня вакуума в диапазоне от  $10^{-7}$  до 1 Па. Принцип действия ионизационного датчика с холодным катодом заключается в ионизации газа с помощью тлеющего разряда Пеннинга, возникающего при приложении высокого напряжения между катодом и анодом в постоянном магнитном поле. Полученный ионный ток измеряется и преобразуется в численное значение давления в вакуумной системе по средствам специального контроллера. Таким образом обеспечивается контроль давления на всех участках вакуумной системы во всем диапазоне рабочих давлений. Указанная система датчиков давления также позволяет проводить контролируемый впуск в ростовую камеру внешних газов-прекурсоров различного состава для получения наноструктур методом электронно-стимулированной кристаллизации с заданными физико-химическими свойствами.

### 3.3 Электронная пушка

Под электронной пушкой в технике подразумевается достаточно сложная магнитоэлектрическая система, состоящая из источника электронов, цилиндра Венельта (венельт), анода, электромагнитных линз и системы отклонения пучка от оси (см. рисунок 3.4). Источником электронов в электронной пушке, как правило служит, термоэмиссионный катод в виде вольфрамовой нити, однако в отдельных случаях может использоваться катод из гексаборида лантана. Работа электронной пушки происходит по следующему принципу. На V-образный вольфрамовый катод (нить) подаётся ток накала, который разогревает его до температуры порядка 2700-2800 К. При данной температуре с поверхности



вольфрамового катода происходит устойчивая термоэлектронная эмиссия. Эмиссия электронов напрямую зависит от температуры (тока накала) катода и растёт при его увеличении до определённого значения – тока насыщения. При достижении тока насыщения рост эмиссии электронов прекращается. Электроны, эмитированные с катода, проходят через венельт на который подаётся потенциал более низкий, чем на катод. С помощью венельта происходит управление током электронной пушки и выравнивание колебаний эмиссии электронов, вызванных небольшими изменениями температуры катода. После прохождения венельта пучок электронов сужается, образуя кроссовер. Кроссовером в электронной пушке называют точку минимального сечения пучка электронов, диаметр этого сечения зависит от фокусного расстояния электронной пушки и обуславливается тепловым разбросом скоростей электронов, а также температурой катода и напряжением на аноде в соответствии с выражением:

$$d_k \approx 2f \sqrt{\frac{kT_k}{eV_a}}, \quad (3.1)$$

где  $f$  – фокусное расстояние электронной пушки,  $k$  – постоянная Больцмана,  $e$  – энергия электрона,  $T_k$  – температура катода,  $V_a$  – напряжение на аноде.

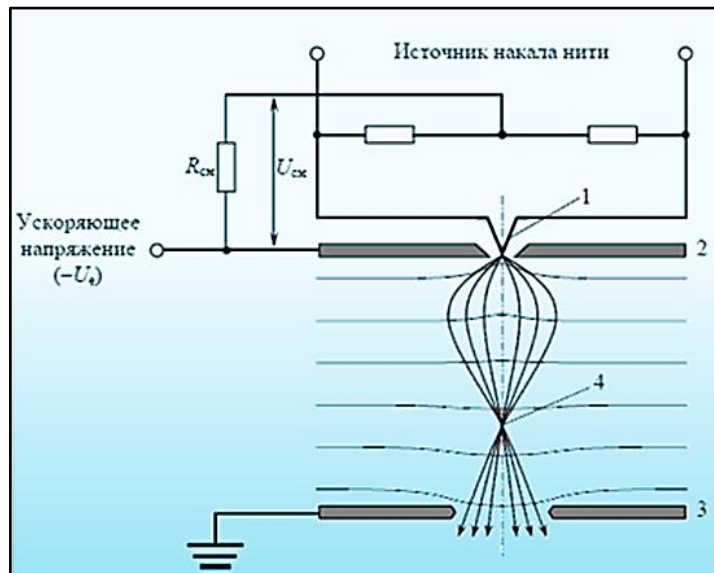


Рисунок 3.4 – Электронная пушка

1 – термоэлектронный катод, 2 – венельт, 3 – анод,

4 – точка кроссовера

В промежутке между анодом и венельтом происходит ускорение электронов, анод заземляется, а на катод подаётся высокое напряжение порядка 0,2 – 30 кВ. Анод представляет собой небольшую пластину, находящуюся примерно в 10 мм от венельта с отверстием в центре порядка 3 мм. После прохождения ускоренных электронов отверстия в аноде они попадают в систему электромагнитных конденсорных линз, которые сводят пучок электронов в тонкий луч. Конденсорные линзы изготавливаются в виде цилиндрически симметричных электромагнитов (соленоидов) и располагаются соосно пучку электронов. За счёт острых кольцевых наконечников полюсов линз создаётся сильное неоднородное магнитное поле и электроны, проходящие сквозь данную область фокусируются этим полем. За счёт создания определенной формы магнитного поля, ускоренные электроны могут быть сфокусированы в одну точку. Далее фокусировка выполняется последующими электромагнитными линзами, выполненными из мягкого железа, в котором практически отсутствует гистерезис. Изменение фокусного расстояния электромагнитной линзы производится за счёт изменения величины тока.

В магнитном поле электроны отклоняются в направлении, перпендикулярном плоскости вектора магнитного поля и направления движения электрона. В однородном магнитном поле электрон движется по спирали. Вне зависимости от первоначального направления скорости, электроны, испускаемые источником в некоторой точке, после движения по спирали собираются полем в одну точку (фокус).

### **3.3.1 Электронная оптика**

Для формирования тонкого пучка электронов необходимо, чтобы электронно-оптическая система создавала уменьшенную проекцию источника электронов (кроссовера) на поверхности подложки. Для этой цели применяют конденсорные и управляющую линзы. Конденсор уменьшает диаметр пучка

электронов, эмитированного с источника, а управляющая линза фокусирует и направляет его на поверхность подложки.

На практике на получение минимального размера зонда накладывается ряд технических и фундаментальных ограничений. Одним из фундаментальных ограничений, не позволяющих свести пучок электронов в максимально тонкую нить является кулоновское отталкивание электронов. Фактически размер зонда ограничивается его током, который пропорционален кубу диаметра пучка. Ток зонда значительно снижается при уменьшении толщины пучка, расстояние между источником электронов и подложкой тоже является важным фактором, ограничивающим минимальный размер пучка. Также следует учитывать несовершенство электронной оптики в виде aberrаций и астигматизма электромагнитных линз. Поэтому большое значение имеет распределение электронов по сечению пучка и стабильность тока пучка. За диаметр пучка обычно принимают ширину распределения, на которой значение плотности тока снижается вдвое по отношению к его максимуму.

### 3.3.2 Сферическая и хроматическая aberrация

Параллельный пучок электронов фокусируется электромагнитной линзой в некоторую точку, положение которой зависит от расстояния между лучом и оптической осью линзы (рисунок 3.5, а). Более удаленные от оптической оси электроны фокусируются ближе к линзе. Это явление называют сферической aberrацией. В результате, в фокальной плоскости пучок собирается в пятно, радиус которого определяет предел разрешающей способности метода электронно-стимулированной кристаллизации и может быть рассчитан по формуле:

$$\delta_s = \frac{1}{2} C_s a^3, \quad (3.2)$$

где  $C_s$  — коэффициент сферической aberrации;  $a$  — угловая апертура линзы.

Оптимальная апертура управляющей линзы зависит от величины ускоряющего напряжения (длины волны) и коэффициента сферической aberrации линзы. При фиксированном значении коэффициента сферической aberrации существует оптимальная апертура управляющей линзы, при которой она имеет максимальное разрешение.

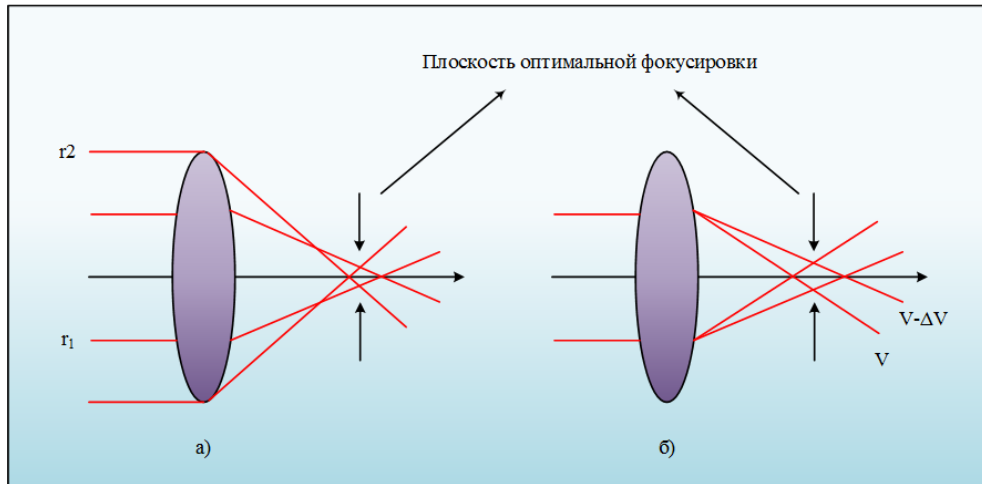


Рисунок 3.5 – Абберация электромагнитных линз

а) сферическая; б) хроматическая

Хроматическая aberrация линзы обусловлена тем, что в магнитном поле электроны с большей энергией отклоняются слабее, чем электроны с меньшей энергией (см. рисунок 3.5, б). Поэтому высокоэнергетичные электроны имеют большее фокусное расстояние, и в фокальной плоскости параллельный пучок собирается в пятно, радиус которого определяется разбросом энергии электронов и коэффициентом хроматической aberrации линзы.

Существует несколько причин хроматической aberrации, но наибольшее значение имеет разброс энергии электронов. Поскольку источник электронов является термическим, относительный разброс тепловой энергии равен:

$$\frac{\Delta E}{E_0} = \frac{kT}{eV}, \quad (3.3)$$

Нестабильность тока электромагнитных линз также приводит к хроматической aberrации, поскольку она изменяет фокусное расстояние.

Величина хроматической aberrации линзы связана с разбросом энергии пучка формулой:

$$\delta_s = C_c \frac{\Delta E}{E_0} a, \quad (3.4)$$

где  $C_c$  — коэффициент хроматической aberrации линзы;  $\Delta E/E_0$  — относительная нестабильность ускоряющего напряжения или тока управляющей линзы.

Аналогично со сферической aberrацией, разрешение возрастает с ростом апертуры линзы, но имеет линейный характер роста. При высокой стабильности ускоряющего напряжения электронной пушки и тока электромагнитной линзы, хроматическая aberrация становится не значительной по сравнению со сферической aberrацией.

### 3.3.3 Астигматизм линз

Осевая симметрия электрооптической системы чрезвычайно важна для работы электронной пушки. Юстировка и ориентация линз строго вдоль оси установки является критическим фактором определяющую работу прибора. Особенно важное значение имеет юстировка линзы объектива, чрезвычайно чувствительной к изменению размера, положения, диэлектрических свойств и загрязнению подложки, а также апертуры объектива.

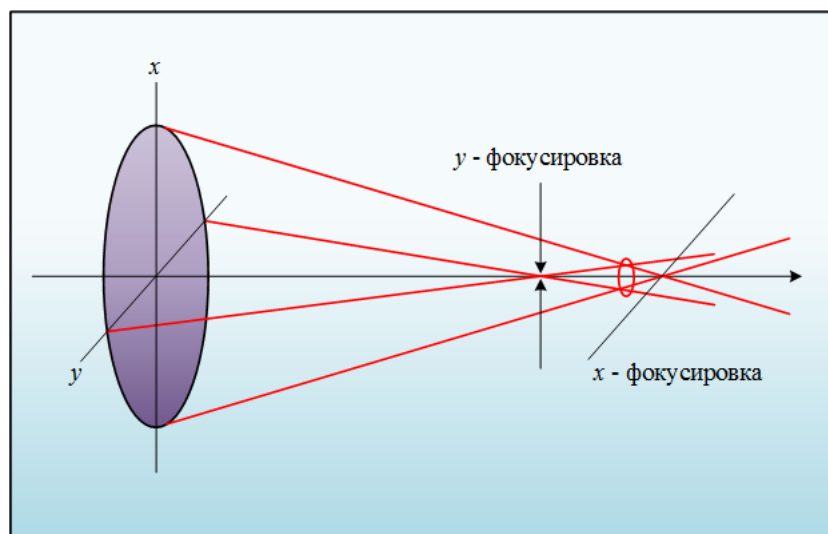


Рисунок 3.6 – Схема осевой асимметрии

Осевая асимметрия системы выражается в зависимости фокусного расстояния от направления относительно оптической оси (рисунок 3.6). В отличие от оптических линз, астигматизма электромагнитных линз избежать принципиально нельзя из-за их асимметрии и чрезвычайной чувствительности системы к разориентации и загрязнению подложки. Однако, величина астигматизма может быть снижена корректирующими катушками, магнитное поле которых перпендикулярно оптической оси и магнитному полю главных катушек. Токи корректирующих катушек регулируют, пытаясь достичь точной магнитной симметрии системы. Обычно используют четыре пары корректирующих катушек, образующих октополосную антиастигматическую систему.

### 3.4 Калибровка электронной пушки

Для снижения влияния aberrаций и астигматизма электромагнитных линз на формирование тонкого электронного пучка в электрооптической системе необходимо выполнить калибровку электронной пушки – юстировку. Юстировка электронной пушки позволяет уменьшить эффекты уширения пучка электронов, вносимые техническим несовершенством электронной оптики. В понятие юстировки электронной пушки входят следующие операции: настройка электронной пушки и колонны, а также вывод термоэмиссионного катода на режим насыщения. Проведение полной юстировки электронной пушки выполняется в следующей последовательности:

- юстировка тетрода;
- юстировка пушки;
- юстировка конденсора;
- юстировка объективной линзы;
- юстировка стигматора;
- центрирование диафрагмы.

Следует отметить, что современное лабораторное и технологическое оборудование оснащено автоматизированными системами управления и контроля, поэтому большинство операций, в том числе и юстировка электронной пушки выполняются по средствам специализированного программного обеспечения, которыми оснащаются приборы такого типа. Поэтому дальнейшее описание процесса юстировки будет подразумевать, что изменение и контроль параметров электрооптической системы выполняются через интерфейс специализированного программного обеспечения.

Перед началом процесса юстировки электрооптической системы необходимо убедиться, что термоэмиссионный катод находится в насыщении и при необходимости отрегулировать его параметры. Процедура определения параметров насыщения нити накала катода выполняется в режиме высокого вакуума, когда в электронной колонне создается давление порядка  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  Па. Оптимальные значения напряжения насыщения вольфрамовой нити составляют 20-30 кВ. Технически насыщение катода можно проводить и при других значениях напряжения. Однако, если нить насыщать при высоком напряжении, а электронная пушка будет работать при более низких значениях напряжения, то катод будет слегка недонасыщенным. Соответственно, если насыщение нити происходило при низком напряжении, а эксплуатация электронной пушки при высоком, то катод будет перенасыщенным, что будет приводить к быстрой деградации материала катода и его перегоранию.

При достижении высокого вакуума необходимо включить ускоряющее напряжение и постепенно повышать ток накала, до пикового значения. Пиковое значение насыщения катода определяется по изображению кроссовера. Кроссовер в насыщенном состоянии нити катода имеет вид овала правильной формы с равномерной яркостью по всей площади. Далее для увеличения срока службы катода можно снизить ток накала нити катода на 5-10% от пикового значения. После установления насыщения катода, параметры тока накала сохраняются в памяти устройства и в дальнейшем при работе с электронной пушкой меняется только ускоряющее напряжение в зависимости от поставленных задач.

Следующим этапом калибровки пушки является юстировка тетрода. Юстировка тетрода состоит в коррекции наклона и смещения пушки по отношению к тетроду для получения максимальной яркости. За юстировкой тетрода должна следовать юстировка пушки, поскольку любое изменение наклона пушки при юстировке тетрода изменит соосность пушки и колонны. Юстировка пушки центрирует электронный пучок при различных значениях напряжения и размерах пятна. Пучок электронов ориентируется по геометрической оси колонны. Далее переходим к юстировке конденсора. Юстировка конденсора минимизирует сдвиги пучка при изменении ускоряющего напряжения или размере пятна. Достигается это центрированием пучка электронов при фиксированных значениях напряжения и размере пятна. Промежуточные значения получают интерполяцией.

Юстировка объективной линзы центрирует прохождение пучка через апертуру объективной линзы и обеспечивает неподвижность пучка при регулировке фокуса. Следующим этапом является юстировка стигматора. Юстировка стигматора осуществляет точную подстройку астигматизма по X и Y и обеспечивает неподвижность пучка в заданной точке при регулировке астигматизма во время нормальной работы установки. Завершающим этапом юстировки является центрирование диафрагмы. Процедура корректирует положение проекции отверстия ограничивающей диафрагмы при сильном отклонении пучка от оси. В результате юстировки максимальное отклонение пучка электронов от оси по поверхности подложки должно быть симметричным по X и Y. Заключительная проверка качества проведения юстировок колонны делается при максимальной фокусировке пучка электронов с изменением размера пятна и ускоряющего напряжения во всех доступных диапазонах значений. Если при этом пучок электронов смещается от заданной точки незначительно, то юстировки выполнены качественно. Если же он смещается заметно, то необходимы повторные юстировки. На этом юстировка пушки и колонны закончена.



### 3.5 Методы исследования аморфных углеродных наноструктур

#### 3.5.1 Электронная микроскопия

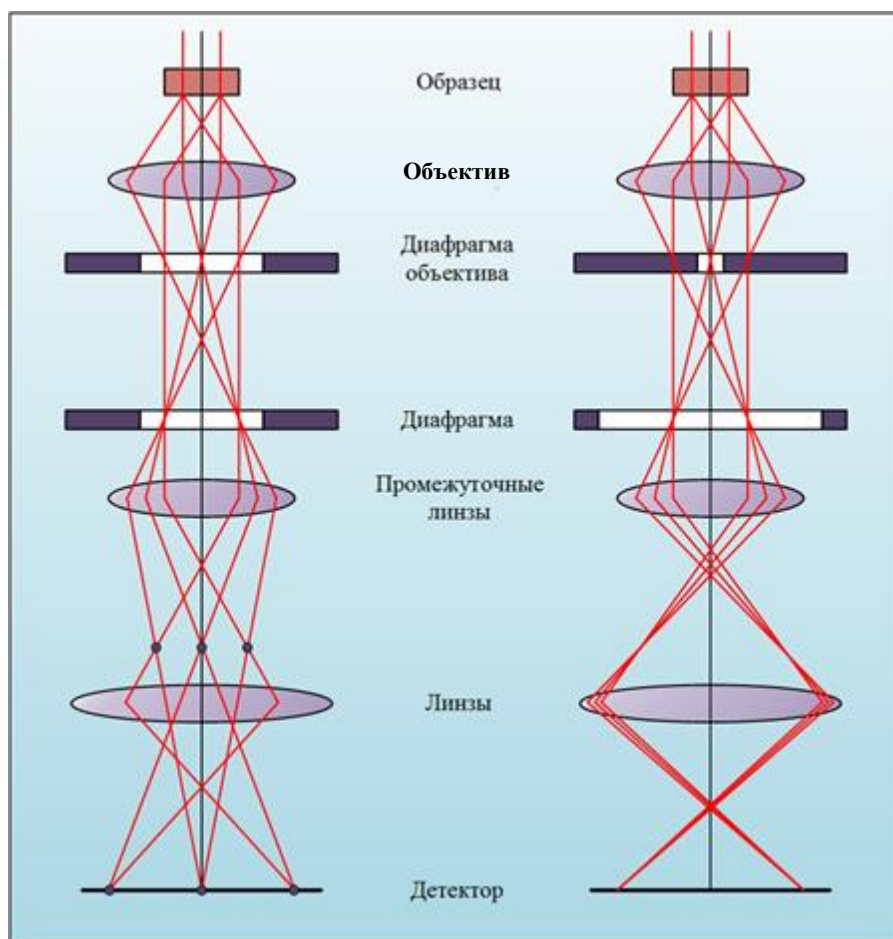
В современных электронных микроскопах формирование изображения происходит с помощью источника электронов (катода из W или LaB<sub>6</sub>) и сложной многоступенчатой системы прецизионных электронных линз (см. п.3.3.1). Система линз формирует остро сфокусированный электронный зонд и управляет им. Информация, получаемая при взаимодействии пучка электронов с объектом исследований, регистрируется с помощью специальных детекторов и преобразуется в вид, позволяющий осуществить ее дальнейшую интерпретацию.

Существует две основных разновидности электронных микроскопов, принципиально отличающиеся способом построения информации о структуре образца. К первому типу относят микроскоп высокого разрешения, так называемый, просвечивающий или трансмиссионный электронный микроскоп (ТЭМ). Вторым типом, принципиально отличным от первого является сканирующий или растровый электронный микроскоп (РЭМ).

Принцип работы трансмиссионного электронного микроскопа схож с оптическим микроскопом проходящего света. Однако, конструкция ТЭМ противоположна устройству оптического микроскопа. В ТЭМ осветительную систему образуют источник электронов и конденсорная линза (см. рисунок 3.7, б), которые формируют практически параллельный пучок ускоренных электронов, облучающий образец, находящийся вблизи наконечника объективной линзы. Изображение, увеличенное объективной линзой, называется первым промежуточным, которое в свою очередь является объектом для одноимённой линзы. Промежуточная линза далее образует второе промежуточное изображение, увеличиваемое проекционной линзой для формирования изображения на флуоресцирующем экране микроскопа или с помощью специального детектора.

При исследовании образца с не кристаллической структурой контраст изображения будет зависеть от степени рассеяния электронов отдельными

участками образца. Следовательно, основной вклад в изменение контраста изображения в ТЭМ будет вносить распределение толщин образца и расположение материала с различной поглощающей способностью (плотностью). Наиболее характерным объектом этого класса являются аморфные углеродные наноструктуры, морфология которых и была исследована с помощью трансмиссионного электронного микроскопа.



а)

б)

Рисунок 3.7 – Схема фокусировки

просвечивающего электронного микроскопа

а) режим микродифракции; б) проекционный режим

В случае, когда исследуемый образец кристаллический, дополнительный вклад в контраст изображения вносит эффект дифракции электронов, что существенно повышает информативность результатов исследований на электронном микроскопе. С помощью ТЭМ можно реализовать три основных

режима. Апертурная диафрагма, располагающаяся ниже объективной линзы, отсекает дифрагированный пучок, изображение формируется прошедшим пучком и называется светлопольным изображением. Апертурная диафрагма пропускает дифрагированный пучок, но отсекает прошедший пучок, изображение формируется дифрагированным пучком и называется темнопольным изображением. Кроме того, можно реализовать режим микродифракции (см. рисунок 3.7 а).

В этом случае уменьшается оптическая сила промежуточной линзы таким образом, чтобы задняя фокальная плоскость объективной линзы была сфокусирована в плоскости экрана или детектора микроскопа. Таким образом на экране будет отражена дифракционная картина исследуемой области образца. Селекторная диафрагма ограничивает просматриваемую область образца до величины  $l = D_C / H_0$ , где  $D_C$  - диаметр селекторной диафрагмы ( $D_C = 20 - 50$  мкм);  $H_0$  - увеличение объективной линзы ( $H_0 = 25 - 30$ ). Таким образом, просматриваемая область оказывается близкой к 1 мкм. Следовательно, в режиме микродифракции можно получить дифракционную картину для выбранного участка образца площадью менее 1 мкм<sup>2</sup>.

Важной особенностью ТЭМ является высокое разрешение. В современных микроскопах достигнуты разрешения  $< 0,14$  нм, что позволяет наблюдать решетку кристалла и обнаруживать точечные дефекты.

Источник высокоэнергетичных электронов и система конденсорных линз присутствует, как в ТЭМ, так и в РЭМ. Однако, РЭМ оснащается дополнительной управляющей линзой, которая позволяет перемещать пучок электронов по поверхности образца. Дополнительная управляющая линза в РЭМ выполняет функцию, аналогичную объективу в ТЭМ, и поэтому она определяет окончательное разрешение микроскопа. Основное отличие от ТЭМ состоит в том, что управляющая линза в РЭМ помещена перед образцом, а не за ним и не участвует в детектировании сигнала.

Кратко опишем принцип действия растрового электронного микроскопа В РЭМ остро сфокусированный до 3-5 нанометров электронный пучок сканирует

поверхность образца по средствам специальной отклоняющей системы, состоящей из управляющей линзы и генератора развёртки. Одновременно с пучком электронов происходит формирование изображения на экране монитора. Яркость пикселей на экране монитора соответствует интенсивности сигнала вторичного излучения, поступающего с поверхности образца на детектор. Таким образом, просканировав определённую область образца, можно получить информация о микрорельефе поверхности на заданной площади.

В качестве детектируемого сигнала можно использовать вторичные и отраженные электроны. В этом случае сигнал формируется детектором электронов, как правило сцинтилляторного типа и после соответствующего усиления поступает на экран монитора. Контраст изображения может формироваться также прошедшими электронами. При этом сигнал снимается с сопротивления включаемого последовательно с образцом. Если образец имеет пространственную неоднородность, приводящую к появлению внутренних электрических полей (например, *p-n*-переход), то используется режим наведенного тока. Потоки подвижных носителей в образце, созданные первичным пучком электронов (за счет ионизации атомов вещества), модулируются внутренним электрическим полем и вызывают изменение тока в цепи образца при сканировании первичного пучка. Усиленный, пропорционально данному току сигнал, подается на экран монитора.

Синхронное сканирование пучка первичных электронов по образцу и электронного луча по экрану монитора (для ЭЛТ систем) и преобразованного сигнала через аналогово-цифровой преобразователь (для LCD систем) приводит к тому, что каждая точка на образце имеет свое «изображение» на экране монитора в выбранном варианте контраста. Путём соотношения размера области сканирования и картинки, отображённой на экране монитора в РЭМ можно получить изображение поверхности различных по природе объектов с увеличением, превышающим 100 000 крат с высокой детализацией и глубоким контрастом.

### 3.5.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектроскопия комбинационного рассеяния, молекулярная спектроскопия, использующаяся при неупругом рассеянии света, позволяет идентифицировать колебательные состояния молекул (фононы). В результате, спектроскопия комбинационного рассеяния дает бесценный аналитический инструмент для идентификации молекул, а также мониторинга изменений в структуре молекулярных связей (например, изменения состояния и напряжений и деформаций). По сравнению с другими колебательными методами спектроскопии, такими, как ИК-Фурье и БИК, комбинационное рассеяние имеет несколько основных преимуществ. Эти преимущества связаны с тем, что эффект Рамана проявляется в рассеянном, а не в поглощенном образце света. В результате, спектроскопия комбинационного рассеяния практически не требует подготовки образцов и нечувствительна к полосе поглощения воды. Это свойство комбинационного рассеяния света облегчает измерение твердых тел, жидкостей и газов, не только напрямую, но и через прозрачные контейнеры, такие как стекло, кварц и пластик.

Спектроскопия комбинационного рассеяния обладает высокой избирательностью, которая позволяет идентифицировать и дифференцировать очень похожие молекулы и химические соединения. Например, рассмотрим пять похожих по спектру молекул: ацетон, этанол, диметилсульфоксид, этилацетат и толуол. Несмотря на то, что каждое химическое вещество обладает аналогичной молекулярной структурой, их спектры комбинационного рассеяния четко дифференцируемы даже для неопытного глаза. Используя спектральные библиотеки, легко увидеть, что спектры комбинационного рассеяния могут быть использованы для идентификации и проверки материалов.

Ниже кратко опишем основные понятия и физические принципы, описывающие метод комбинационного рассеяния. Квантово-механические представления о комбинационном рассеянии дают следующие постулаты. Изменение частоты излучения при комбинационном рассеянии обусловлено

переходами между колебательно-вращательными уровнями системы (молекулы, иона, кристаллической ячейки). Молекула может как приобрести, так и потерять часть энергии. При получении молекулой энергии  $\Delta E$  – фотон приобретает меньшую энергию и частоту  $f - \Delta E/h$  (стоково рассеяние), в противном случае частота увеличивается (антистоково рассеяние).

Спектральные линии-спутники сопутствуют каждой линии первичного излучения. Сдвиг спутников по частоте характеризует рассеивающее вещество. Спутниками в данном методе называют две группы линий, симметрично расположенных относительно возбуждений.

$$\Delta\omega = \left( \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \cdot 10^7 \quad 3.5$$

Основные параметры линий комбинационного рассеяния:

- Спектральный (Рамановский) сдвиг определяет положение рассматриваемой линии по отношению к возбуждающей и имеет значение равное частоте одного из колебательных процессов.
- Интенсивность – характеризует эффективность комбинационного рассеяния.
- Ширина – равна расстоянию между точками контура линии на половинной интенсивности.
- Степень деполяризации - определяется отношением интенсивностей рассеянного излучения двух взаимно перпендикулярных плоскостях поляризации, одна из которых параллельна плоскости поляризации возбуждения излучения.

Наиболее эффективные направления практического применения комбинационного рассеяния являются:

- исследование фазовых переходов кристаллизации в твердой фазе;
- исследование аллотропных и полиморфных переходов;
- качественное и количественное исследование, химического и минерального состава.

Следует отметить основные ограничения технической реализации метода комбинационного рассеяния. Основная трудность получения спектров интересующего вещества связана с малым квантовым выходом процесса. А также с тем, что фотофлуоресценция маскирует слабые линии комбинационного рассеяния. Ещё одним ограничивающим фактором является то, что в оптически однородном кристалле паразитные фотоны подавляют линии комбинационного рассеяния.

На практике установка для исследования вещества методом рекомбинационного рассеяния должна включать следующие элементы:

- Источник излучения возбуждения – должен иметь высокую степень монохроматичности и достаточную интенсивность.
- Оптическая схема осветителя.
- Спектральный прибор.
- Фотоприемник и схема регистрации сигнала.

Все оптические элементы должны характеризоваться минимальным количеством рассеянного (Рэлеевского) излучения, следовательно, требуется высокая чистота оптических элементов.

К основным достоинствам комбинационной спектроскопии можно отнести: простоту установки, высокую скорость обработки информации, получение результатов исследования «in situ», работа в широком температурном интервале.

### **3.6 Ростовая установка РЭМ FEI Quanta 200**

В качестве экспериментальной ростовой установки, удовлетворяющей условиям п 3.1 в работе использовался растровый электронный микроскоп FEI Quanta 200. РЭМ FEI Quanta 200 (см. рисунок 3.8) идеально подходит для решения широкого круга задач в области материаловедения, в том числе для выращивания аморфных углеродных наноструктур методом электронно-стимулированной кристаллизации. Высокие технические характеристики в растровом режиме и режиме микроанализа позволяют не только выращивать аморфные углеродные

наноструктуры, но и быстро и качественно исследовать морфологию их поверхности с одновременным определением качественного и количественного элементного состава методом рентгеновского микроанализа. Рентгеновский микроанализ обладает высокой локальностью ( $\sim 1\mu$ ) и чувствительностью (10 – 100 ppm), а также скоростью получения информации в сравнении с другими методами неразрушающего анализа для исследования микроразмерных и тонкопленочных образцов.



Рисунок 3.8 – РЭМ FEI Quanta 200

Электронный микроскоп FEI Quanta 200 объединяет функции ростовой установки для электронно-стимулированной кристаллизации аморфных углеродных наноструктур и электронного микроскопа высокого разрешения с рентгеновским микроанализатором для исследования морфологии поверхности получаемых объектов.

Состав и конструктивные особенности РЭМ FEI Quanta 200:

- электронно-оптическая и вакуумная системы;
- видеоконтрольное устройство (ВКУ);
- универсальный механизм перемещения объектов;
- система рентгеновского микроанализа;
- программное обеспечение.



Прибор обеспечивает получение изображения в следующих режимах: вторичных, отраженных электронов и характеристических рентгеновских лучах.

Устройство электронно-оптической системы:

- электронная пушка с вольфрамовым термоэмиссионным катодом с электромагнитной и механической юстировкой;
- двухлинзовая конденсорная система с магнитными шунтами для юстировки;
- привод для смены и установки апертурной диафрагмы на электронно-оптическую ось;
- двухщелевая объективная линза с низким коэффициентом абберации. Коническая форма магнитопровода обеспечивает угол выхода рентгеновского излучения  $40^\circ$  без искажения геометрии линзы и прецизионный растровый режим работы на рабочем отрезке 25 мм;
- двухъярусная растровая отклоняющая система, восьмиполосный стигматор, катушка динамической фокусировки, катушка электромагнитного перемещения раstra;
- шлюзовое устройство для быстрой смены катодов без нарушения вакуума в камере образцов;
- большая камера образцов (296 x 360 x 273) мм<sup>3</sup> с портами для детектора вторичных электронов, спектрометра энергетической дисперсии, шлюзового устройства, механизма перемещения объектов;
- программно-управляемый механизм перемещения объектов.

Вакуумная система:

- два вакуумных насоса: форвакуумный пластинчато-роторного типа и турбомолекулярный высоковакуумный насос;
- вакуумный буфер, позволяет отключать форвакуумный насос для снижения вибраций в режиме наблюдения и регистрации изображений высокого разрешения.

Видеоконтрольное устройство:

- вывод на экран монитора информации о режиме работы микроскопа;

- цифровые развертки электронного луча;
- компенсация увеличения и вращения изображения при варьировании ускоряющего напряжения и рабочего отрезка.

Универсальный механизм перемещения объектов обеспечивает:

- установку образца максимальным диаметром не менее 100 мм;
- перемещение образца по координатам X, Y на  $\pm 50$  мм с шагом не более 0,5 мкм;
- перемещение по координате Z на 60 мм с шагом не более 2 мкм;
- вращение образца на  $360^\circ$ ;
- наклон платформы от минус  $10^\circ$  до  $78^\circ$ ;
- точность позиционирования по координатам X, Y  $\pm 1$  мкм;
- ручное и автоматическое управление.

Как видно из перечисленных выше характеристик РЭМ FEI Quanta 200 полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к технологическому оборудованию для электронно-стимулированной кристаллизации (см. п. 3.1).

### 3.7 Выводы по главе 3

1. Определены основные требования, предъявляемые к технологическому оборудованию для получения аморфных углеродных наноструктур методом электронно-стимулированной кристаллизации. Для этого необходимо, чтобы технологическая установка была оснащена высоковакуумной, двухступенчатой системой, состоящей из форвакуумного и турбомолекулярного насоса. Данная вакуумная система позволяет не только проводить откачку посторонних газов из электронной колонны и ростовой камеры установки, но и вводить в зону роста внешние газы-прекурсоры заданного химического состава. Кроме этого технологическая установка должна быть оснащена электронной пушкой, электрооптическая система которой способна формировать тонкий электронный зонд диаметром 3-10 нм. Электрооптическая система помимо источника

электронов должна иметь систему конденсорных электромагнитных линз, а также управляющую линзу для отклонения пучка от оси в заданном направлении.

2. Определены основные факторы, влияющие на размер электронного зонда и соответственно разрешающую способность метода электронно-стимулированной кристаллизации. Для получения острогофокусированного пучка минимального размера необходимо выполнить юстировку электронной пушки, чтобы исключить влияние сферической и хроматической aberrаций, а также астигматизма электромагнитных линз.

3. Определены основные аналитические методы исследования свойств аморфных углеродных наноматериалов. Показано, что с помощью трансмиссионной электронной микроскопии, растровой электронной микроскопии, рентгеновского энергодисперсионного микроанализа и спектроскопии комбинационного рассеяния можно выполнить весь круг исследовательских задач по определению физических свойств, углеродных аморфных наноструктур, полученных методом электронно-стимулированной кристаллизации.

4. Установлено, что растровый электронный микроскоп FEI Quanta 200 наилучшим образом подходит для целей диссертационной работы по выращиванию аморфных углеродных наноструктур методом электронно-стимулированной кристаллизации, поскольку с его помощью можно не только получать данные наноструктуры, но и проводить контроль их физических параметров и исследовать морфологию поверхности.

## ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

### 4.1 Кинетика процесса электронно-стимулированной кристаллизации

#### 4.1.1 Прекурсоры

Ростовыми прекурсорами являлись углеводородные жидкие масла, имеющие разветвленные углеводородные цепи. Можно выделить три основных класса таких масел: парафиновые, нафтеновые, ароматические. Внешний вид углеводородных молекул показан на рисунке 4.1.

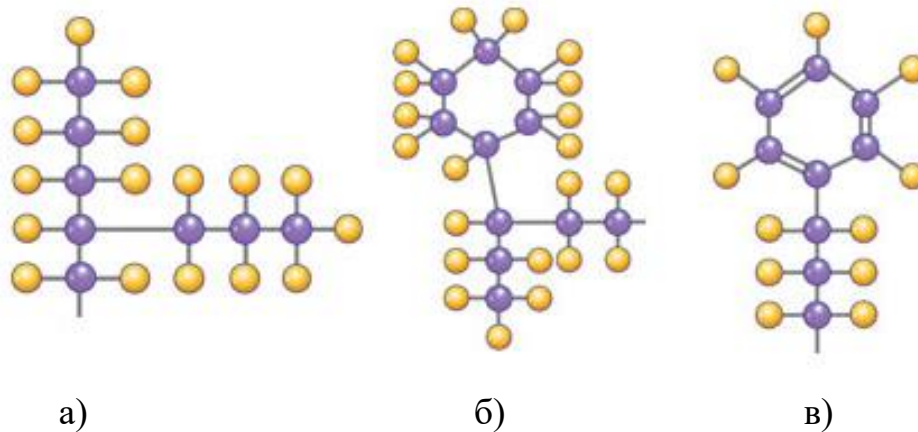


Рисунок 4.1 – Типы углеводородных масел:

а) парафиновое; б) нафтеновое; в) ароматическое

Парафиновые молекулы характеризуются длинной цепочкой связанных атомов углерода. Каждый атом углерода попарно граничит с другими атомами углерода. Дополнительные связи заняты двумя атомами водорода. Граничные атомы углерода образуют связи с тремя атомами водорода. Общая формула парафинов  $C_nH_{n+2}$ . Количество атомов углерода в цепочке для парафинов колеблется от 5 до 15. Нафтеновые масла состоят из молекул в которых имеется одно или несколько углеродных колец с единичными связями. Количество атомов в цепочке порядка 10-40. Общая формула таких соединений  $C_nH_n$ . Ароматические

масла образованы линейной цепочкой атомов углерода, оканчивающихся бензольным кольцом. В естественном виде в маслах присутствуют все типы описанных молекул. Их процентное содержание зависит от предшествующих этапов очистки исходного углеводородного сырья. Состав определенного типа масел определялся методом масс-спектрологии. Нами для проведения экспериментов использовались масла Brandol и Protol, являющихся запатентованными минеральными маслами фирмы Sonneborn Refined Products. В таблице 4.1 представлены некоторые сведения об этих маслах.

Таблица 4.1 Характеристика масел Brandol и Protol

№	Тип	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с	Температура воспла- менения, °С	Масс-спектрология, % (по весу)	
1	Brandol (C <sub>10</sub> -C <sub>12</sub> )	830	13-18	175	Изопарафины	87,3
					Нафтены:	12,5
					1-кольцо	11,6
					2-кольца	0,8
					3-кольца	0,1
					4-кольца	0,0
					5-колец	0,0
					6-колец	0,0
	Ароматические составляющие	0,2				
2	Protol (C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> )	880	34-39	180	Изопарафины	28,7
					Нафтены:	68,4
					1-кольцо	47,3
					2-кольца	12,8
					3-кольца	4,6
					4-кольца	1,7
					5-колец	1,4
					6-колец	0,6
	Ароматические составляющие	2,9				

Из представленной таблицы видно, что масло типа Brandol является преимущественно изопарафиновым и содержит почти 87,2% разветвленных парафинов и 12,5% нафтенов. Среди всех разновидностей нафтенов количество молекул с одним углеродным кольцом преобладает и достигает 11,6%. Ароматические соединения незначительны и не превышают 0,2%. Усредненная молекулярная формула масла типа Brandol  $C_{11}H_{13}$ . Вязкость такого масла менее  $20 \text{ мм}^2/\text{с}$ . Второй тип масла Protol обладает повышенной вязкостью около  $40 \text{ мм}^2/\text{с}$ . Усредненная молекулярная формула  $C_{17}H_{17}$ . Процентное содержание нафтенов достигает почти 70%. Появляются молекулы с большим числом углеводородных колец. Увеличивается также содержание ароматических компонентов почти до 3%. Содержание изопарафинов снижается до 29%. Из данных этого анализа следует, что масло типа Brandol относится к изопарафинам, а масло Protol является нафтовым.

#### 4.1.2 Энергия электронного пучка

Исследование кинетики процесса электронно-стимулированной кристаллизации проводилось с использованием двух типа прекурсоров, описанных в п. 4.1.1. Минеральные масла Brandol (изопарафиновое) и Protol (нафтовое) загружались в специальную емкость вакуумной системы электронного микроскопа (см. схему в п. 3.1). Давление паров выдерживалось постоянным и равнялось 130 Па. Ток пучка устанавливался равным 500 пА. Диаметр пучка составлял 6 нм. Эксперименты проводились при различных энергиях электронов: 0,5 кэВ, 1 кэВ, 5 кэВ, 10 кэВ, 20 кэВ, 30 кэВ. Для исследования временной зависимости изменения геометрических параметров выращиваемых структур процесс роста проводился для времен: 15 с, 30 с, 60 с, 90 с, 120 с, 150 с, 180 с, 240 с, 300 с. Пример одного из массивов углеродных наноструктур для энергии 5 кэВ приведен на рисунке 4.2,а.

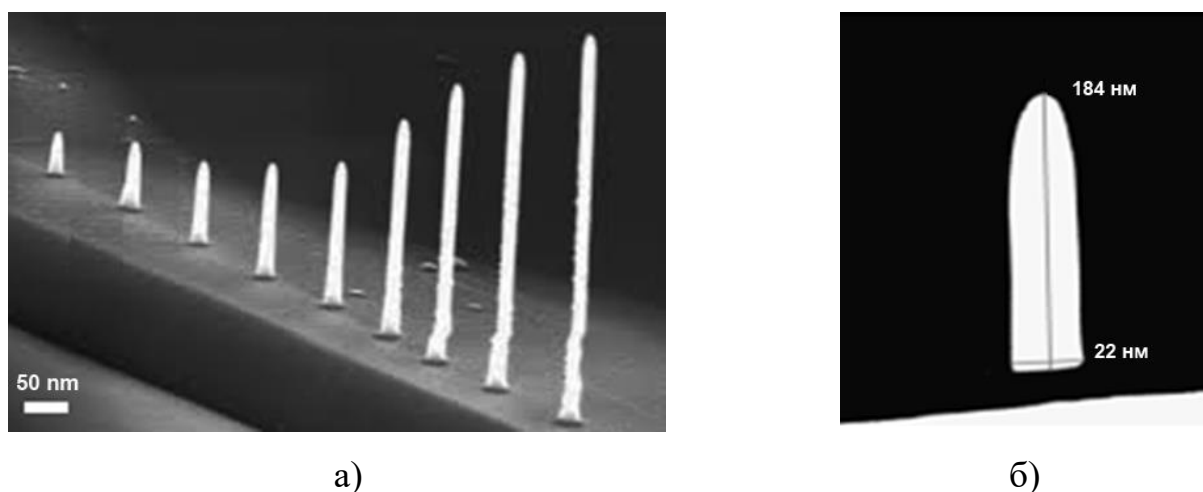


Рисунок 4.2 – СЭМ-изображение выращенного массива наноструктур

Затем производилось измерение диаметра  $D$  и высоты  $H$  выращенных наноструктур. Все вискеры имели форму сильно вытянутого параболоида вращения. На рисунке 4.3 приведен график изменения диаметра вискера от времени процесса для изопарафинового масла Brandol.

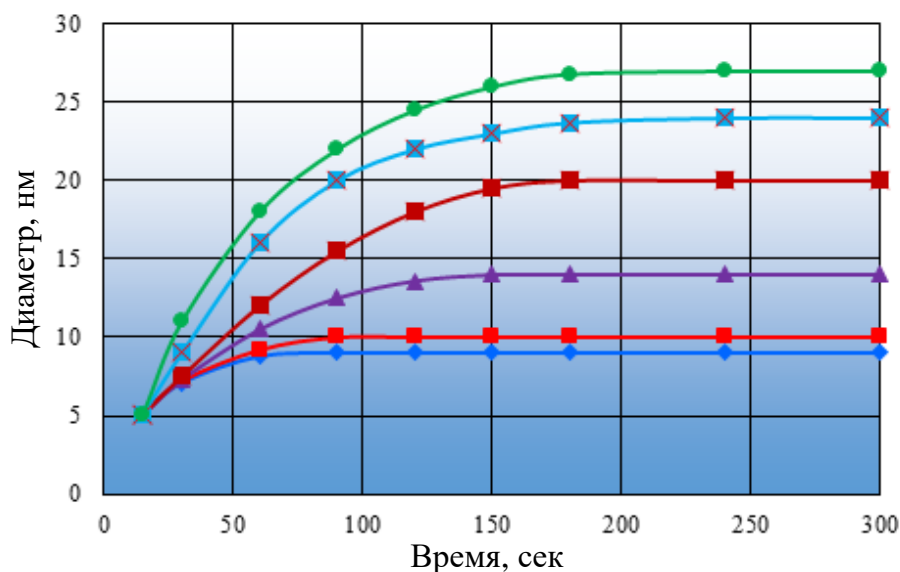


Рисунок 4.3 – Зависимость диаметра наноструктуры от времени процесса для прекурсора типа Brandol

Анализируя полученный график видно, что при любой энергии электронов наблюдается стабилизация диаметра наноструктуры по достижении определенного момента времени. Наименьший диаметр вискера 9 нм получается при воздействии

на прекурсоры электронного пучка с энергией 30 кэВ, наибольший 27 нм при энергии 0,5 кэВ. Это можно объяснить тем, что коэффициент выхода вторичных электронов для больших энергий уменьшается. В то время как именно вторичные электроны ответственны за расширение растущей наноструктуры. При энергиях более 20 кэВ происходит быстрый переход к стабилизации диаметра, который наблюдается уже при осаждении в 1 минуту.

На рисунке 4.4 показана временная зависимость изменения длины углеродных наноструктур.

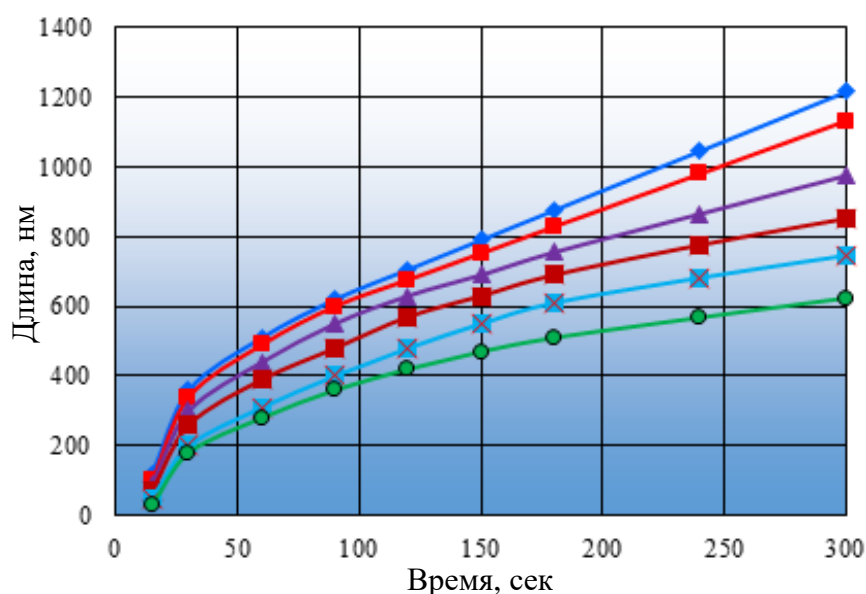


Рисунок 4.4 – Зависимость длины наноструктуры от времени процесса для прекурсора типа Brandol

В отличие от рассмотренной ранее зависимости диаметра от времени (см. рисунок 4.3) для всех энергий электронов не наблюдалось насыщение, но имел место линейный прирост длины. Прямолинейные участки кривых были использованы для расчета скорости процесса, которую будем называть установившейся линейной скоростью процесса электронно-стимулированной кристаллизации. Скорость процесса рассчитывалась как отношение прироста длины наноструктуры к соответствующему интервалу времени за который этот прирост произошел.



Аналогичные исследования зависимости диаметра и длины наноструктур от времени при различных энергиях электронов были проведены с использованием нефтенового прекурсора Protol. Результаты в обобщенном виде показаны на рисунках 4.5 и 4.6. Общий характер временных зависимостей сохранился и при использовании нефтенового прекурсора. Однако диаметр наноструктур возрос, и длина вискерев также увеличилась.

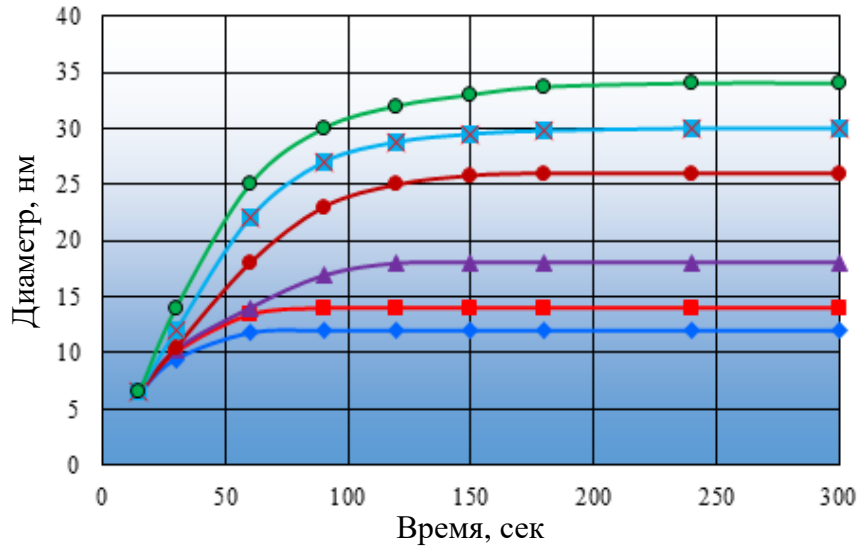


Рисунок 4.5 – Зависимость диаметра наноструктуры от времени процесса для прекурсора типа Protol

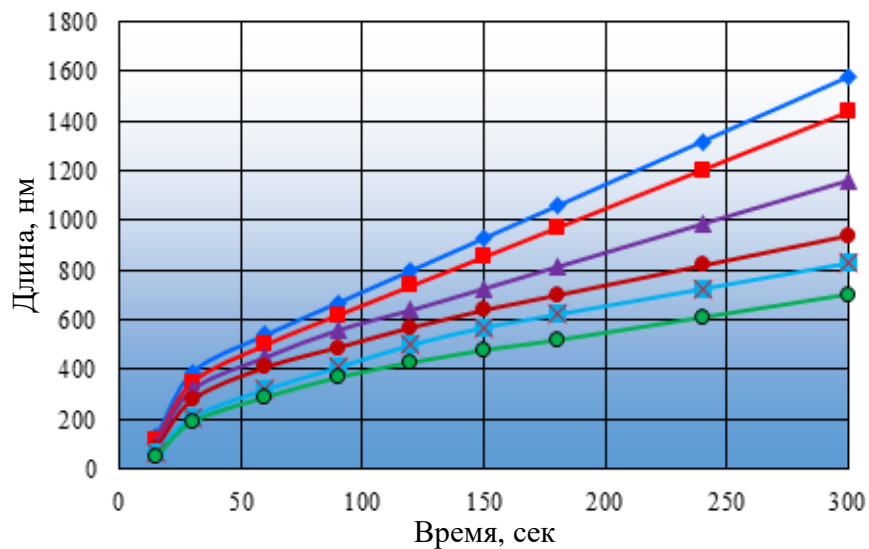


Рисунок 4.6 – Зависимость длины наноструктуры от времени процесса для прекурсора типа Protol

Рисунок 4.7 обобщает энергетическую зависимость линейной скорости для двух типов прекурсора Brandol и Protol. Линейная скорость при использовании нафтенового прекурсора в идентичных экспериментальных условиях оказалась выше и достигла при 30 кэВ величины 260 нм/мин, в то время как скорость для парафинового прекурсора не превышала 170 нм/мин. Анализ этих экспериментальных закономерностей будет представлен ниже, основываясь на результатах проведенного моделирования с использованием модели, описанной в главе 2. Сейчас лишь отметим, что части на которые диссоциируют нафтеновые молекулы имеют больше углеродных атомов и в процессе кристаллизации радикалы с увеличенным числом атомов естественно приводят к большей скорости роста.

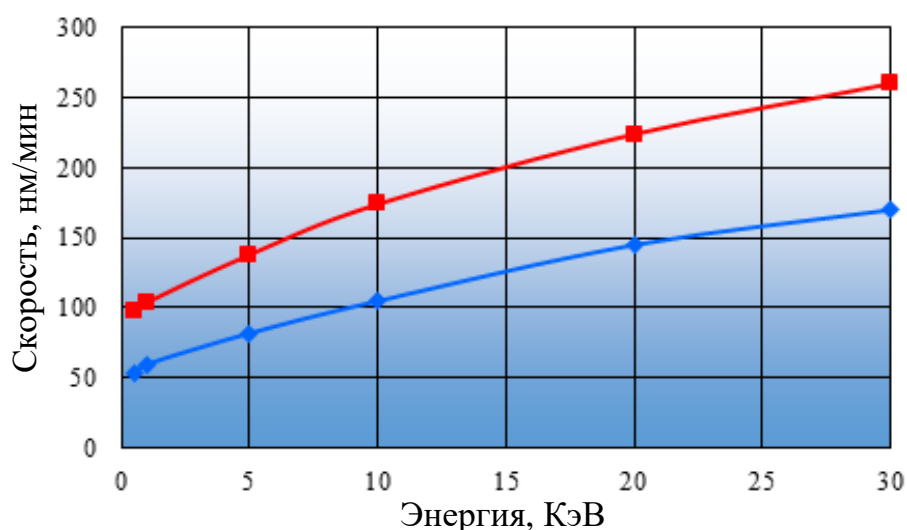


Рисунок 4.7 – Энергетическая зависимость линейной скорости электронно-стимулированной кристаллизации для прекурсоров Brandol и Protol

Отметим, что линейная скорость процесса часто используется в литературе (см. литературу, приведенную в главе 1) и определяется только как прирост длины наноструктуры и не зависит от ее диаметра. Однако на наш взгляд для характеристики электро-стимулированной кристаллизации необходимо использовать объемную скорость, что позволяет более корректно оценить процесс диссоциации молекул-прекурсора под действием электронного пучка. Объемная скорость процесса определялась также на основе проведенных экспериментальных

измерений, обобщенных графиками на рисунках 4.2-4.6. Для расчетов использовалась формула определения объема параболоида вращения:

$$V = \frac{\pi}{8} D^2 H, \quad (4.1)$$

где  $D$  – диаметр основания наноструктуры,  $H$  – высота наноструктуры.

Проведенные расчеты позволили построить график зависимости устоявшейся объемной скорости кристаллизации от энергии электронов. График для двух типов прекурсоров отображен на рисунке 4.8.

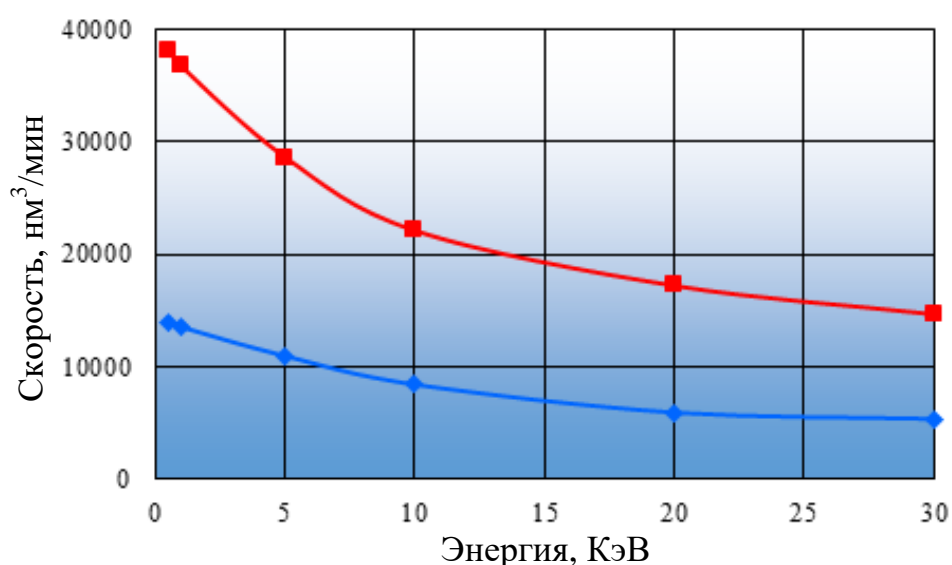


Рисунок 4.8 – Энергетическая зависимость объемной скорости электронно-стимулированной кристаллизации для прекурсоров Brandol и Protol

Объемная скорость для нефтяного прекурсора также выше, чем для парафинового прекурсора. Однако, характер энергетической зависимости объемной скорости в отличие от линейной скорости изменился. Использование более энергетичных пучков электронов приводит к снижению объемной скорости кристаллизации. Эту закономерность можно объяснить тем, что объемная скорость пропорциональна приросту длины наноструктуры и пропорциональна квадрату диаметра. Хотя прирост длины с энергией увеличивается, но диаметр наноструктуры с повышением энергии уменьшается, что при квадратичной зависимости существенно сказывается на конечном значении объемной скорости.

Перейдем к анализу полученных результатов используя модель электронно-стимулированной кристаллизации, разработанную в главе 2. На рисунке 4.9 показано сравнение экспериментальной объемной скорости кристаллизации для изопарафинового прекурсора Brandol ( $V_{об} = 13,5 \cdot 10^3$  нм<sup>3</sup>/мин) и нафтенового прекурсора Protol ( $V_{об} = 28,5 \cdot 10^3$  нм<sup>3</sup>/мин), наблюдаемых при давлении паров  $P = 130$  Па, энергии пучка  $E = 5$  кэВ, токе пучка  $I = 500$  пА. Маркерами показаны теоретически рассчитанные скорости в предположении, что прекурсоры диссоциируют только на одностипные радикалы типа  $C_1$  ( $CH_2$ ,  $CH_3$ ),  $C_2$  ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_3$ ),  $C_3$  ( $C_3H_4$ ,  $C_3H_5$ ),  $C_4$  ( $C_4H_6$ ,  $C_4H_7$ ). При расчетах использовались сечения диссоциации для молекул  $C_xH_y$ , представленные в таблице 2.2. Помимо сечения диссоциации важным параметром для расчетов является коэффициент поверхностной диффузии, который учитывался с помощью формулы (2.56).

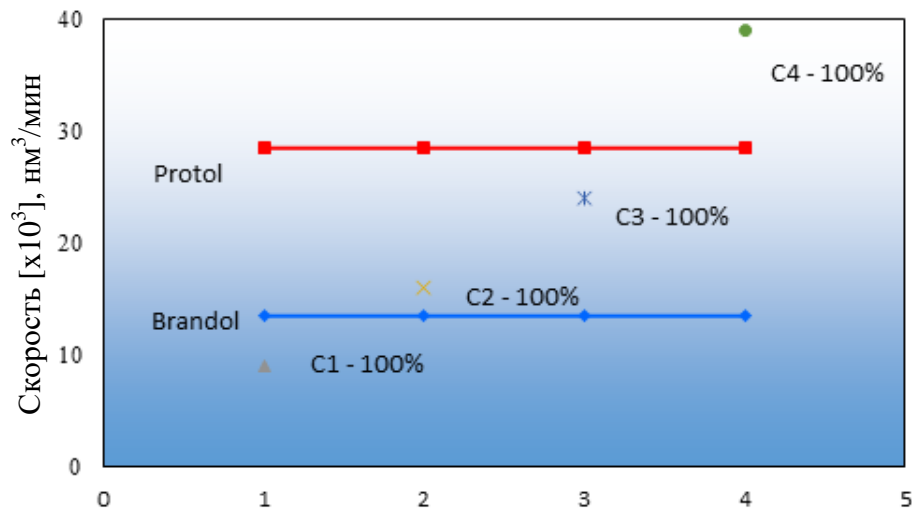


Рисунок 4.9 – Объемная скорость кристаллизации для прекурсоров Brandol и Protol

Очевидно, что для согласования теории и экспериментальных результатов необходимо предположить, что изопарафин Brandol и нафтен Protol под действием падающего электронного пучка диссоциируют на сложные радикалы  $C_xH_y$  с разной вероятностью. Видно, что диссоциация изопарафина преимущественно происходит на радикалы  $C_1$  и  $C_2$ , так как разложение только на радикалы  $C_1$  недостаточно для достижения наблюдаемой скорости. При этом нафтен разлагается на радикалы  $C_2$  и

$C_3$  с более высокой вероятностью, чем  $C_1$  и  $C_4$ . В таблице 4.2 представлены вероятности разложения исходных прекурсоров на радикалы вида  $C_xH_y$  при которых удалось достичь хорошего согласования теории с экспериментом.

Таблица 4.2 – Вероятности диссоциации изопарафина Brandol и нафтена Protol на простые радикалы  $C_xH_y$

Тип радикала	Прекурсор	
	Brandol (изопарафин)	Protol (нафтен)
$C_1$	64	23
$C_2$	22	38
$C_3$	12	31
$C_4$	2	8

Как это следует из таблицы 2.2 сечения диссоциации для групп радикалов  $C_1$  ( $CH_2$ ,  $CH_3$ ),  $C_2$  ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_3$ ),  $C_3$  ( $C_3H_4$ ,  $C_3H_5$ ),  $C_4$  ( $C_4H_6$ ,  $C_4H_7$ ) незначительно отличаются внутри группы. Поэтому в расчетах варьировалась только группа радикалов. Отметим, что включение водорода будет влиять на степень аморфности нановискера, а не на его скорость роста. Исследованию влияния режимов электронно-стимулированной кристаллизации на степень аморфности посвящен следующий параграф 4.2. Из приведенной таблицы следует, что изопарафины преимущественно разлагаются на простые радикалы  $C_1$  и  $C_2$  с общей вероятностью 86%. Доля радикалов с большими индексами незначительна. Для нафтен, напротив, увеличивается доля радикалов типа  $C_2$  и  $C_3$  со значительным снижением доли радикалов  $C_1$ . При этом доля радикалов  $C_4$  приближается к 10%. Теоретическое исследование влияния энергии на состав диссоциирующих радикалов в данной работе не проводилось по причине значительных вычислительных и временных затрат. Таким образом, нами продемонстрировано весьма хорошее согласование разработанной модели с экспериментальными данными на примере одной экспериментальной выборки ( $E = 5$  кэВ,  $I = 500$  пА).

### 4.1.3 Ток электронного пучка

Величина тока электронного пучка является вторым технологически важным параметром, определяющим кинетику процесса электронно-стимулированной кристаллизации. Эксперименты проводились для трех фиксированных значений энергии электронного пучка: 1 кэВ, 5 кэВ, 30 кэВ. Ростовым материалом выступали прекурсоры Brandol (изопарафиновый) и Protol (нафтеновый). Давление прекурсоров поддерживалось постоянным и равным 130 Па. Ток электронного пучка для прекурсора типа Brandol изменялся от 100 пА до 2500 пА с шагом 250 пА (за исключением первых двух экспериментов, где шаг был равен 150 пА; для прекурсора типа Protol ток варьировался с тем же шагом, но верхняя граница экспериментального диапазона была увеличена до 3000 пА. Это было обусловлено необходимостью достижения режима насыщения. Измеряемой величиной являлась объемная скорость роста (см. п. 4.1.2).

Экспериментальная зависимость объемной скорости от величины тока пучка для прекурсоров Brandol и Protol приведена на рисунках 4.10 и 4.11.

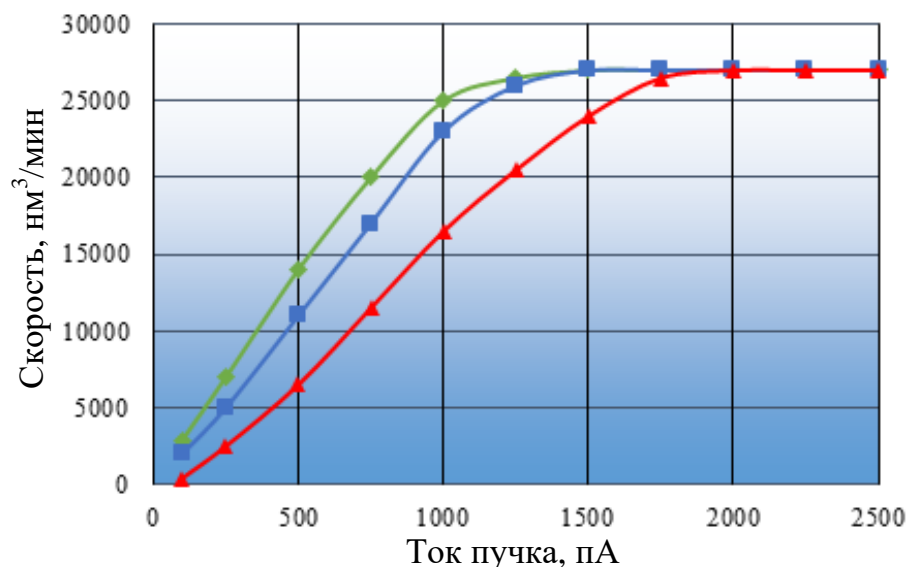


Рисунок 4.10 – Зависимость объемной скорости от тока пучка для прекурсора Brandol

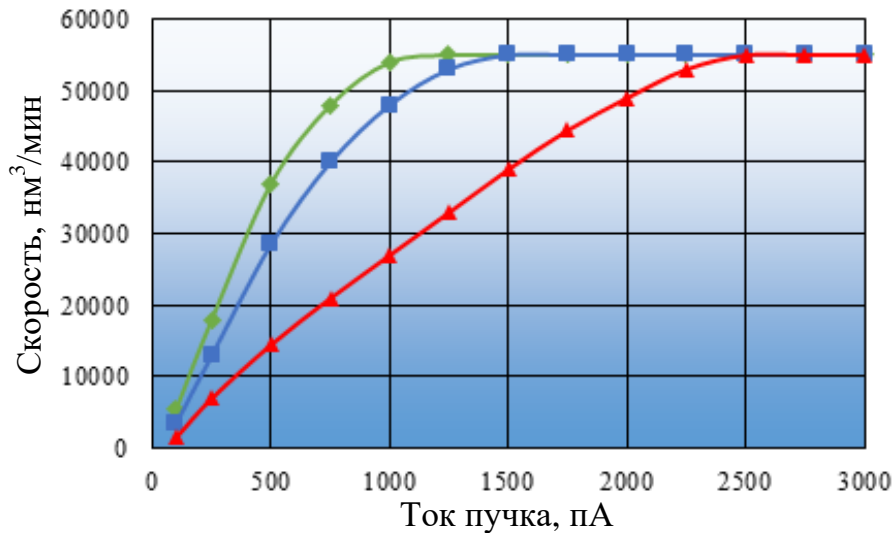


Рисунок 4.11 – Зависимость объемной скорости от тока пучка для прекурсора Protol

Полученные зависимости имеют схожий вид для обоих типов прекурсоров. По достижении определенного для каждой энергии тока пучка происходит стабилизация объемной скорости роста. Эта закономерность хорошо согласуется с выводами аналитической модели, описанной в п. 2.1.1. При больших токах скорость процесса лимитируется не потоком электронов, вызывающих диссоциацию молекул прекурсора, а потоком самого прекурсора. Иными словами, все имеющиеся в наличии молекулы диссоциируют и дальнейшее увеличение электронного тока не приводит к увеличению скорости процесса. При фиксированном давлении в 130 Па максимальная объемная скорость кристаллизации для прекурсора типа Brandol составила  $27 \cdot 10^3$  нм<sup>3</sup>/мин; для прекурсора типа Protol наибольшая скорость достигла  $55 \cdot 10^3$  нм<sup>3</sup>/мин.

Увеличение энергии пучка приводило к тому, что максимаальная скорость достигалась при больших токах электронного пучка. Для прекурсора типа Brandol лимитирование скорости происходило для энергии 1 кэВ при 1500 пА, для  $E = 5$  кэВ при  $I = 1250$  пА, для  $E = 30$  кэВ при  $I = 1750$  пА. Как уже было отмечено выше, максимизация скорости для прекурсора Protol, наблюдалась при больших токах, что привело к необходимости расширения экспериментального диапазона до 3000 пА. Для нефтяного прекурсора насыщение скорости происходило для

$E = 1$  кэВ при  $I = 1000$  пА, для  $E = 5$  кэВ при  $I = 1500$  пА, для  $E = 30$  кэВ при  $I = 2500$  пА. Затяжной характер выхода на максимальную скорость при высоких энергиях можно объяснить тем, что электроны высоких энергий глубже проникают в ростовой материал и приводят к меньшему выходу вторичных электронов, распределенных внутри более сфокусированной области. В совокупности отмеченные факторы приводят к тому, что насыщение процесса при больших токах наблюдается позже.

## 4.2 Исследование степени аморфности

### 4.2.1 Общие сведения о гидрогенизированном аморфном углероде

Углеродные структуры принято в зависимости от состава условно разделять на четыре класса: углеродные алмазоподобные (DLC), углеродные тетраэдральные аморфные (ta-C), углеродные гидрогенизированные аморфные ( $\alpha$ -C:H), углеродные гидрогенизированные тетраэдральные аморфные ( $t\alpha$ -C:H). Наглядная диаграмма, показывающая эту классификацию показана на рисунке 4.12, предложенной Робертсоном из Кембриджского университета [1].

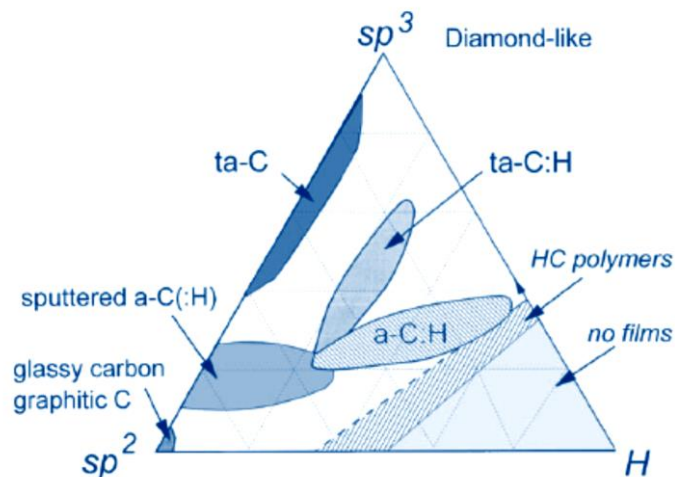


Рисунок 4.12 – Диаграмма состояний углеродных структур [100]

Углеродные алмазоподобные структуры (DLC) состоят из атомов углерода, соединенных чистыми  $sp^3$  связями. Углеродные тетраэдральные аморфные (ta-C)



образованы атомами с преобладающими связями  $sp^3$ . Углеродные гидрогенизированные аморфные структуры ( $\alpha$ -C:H) представляют для нас наибольший интерес. Они могут быть подразделены на следующие подклассы. Гидрогенизированные структуры  $\alpha$ -C:H с высоким содержанием водорода от 40% до 60% (PLCH). Процентное содержание  $sp^3$  связей достигает 70%. Этот материал достаточно мягкий и имеет относительно низкую плотность. Оптическая ширина запрещенной зоны от 2 до 4 эВ. Подобные структуры обычно получают плазмохимическим осаждением. Гидрогенизированные структуры  $\alpha$ -C:H с долей водорода от 20% до 40% (DLCH). Твердость этого материала выше по сравнению с PLCH, а оптическая ширина запрещенной зоны снижается до 1-2 эВ. Такую модификацию углерода получают реактивным распылением. Гидрогенизированные тетраэдральные аморфные структуры ( $ta$ -C:H) схожи с DLCH, но их плотность значительно выше и достигает  $2,4 \text{ г/см}^3$ , модуль Юнга выше 300 ГПа, оптическая ширина запрещенной зоны равна 2,5 эВ.

Наиболее распространенным методом исследования углеродных гидрогенизированных структур является спектроскопия комбинационного рассеяния. Рамановские спектры для каждой из описанных структур однотипны в диапазоне от 800 до 2000  $\text{см}^{-1}$ . На спектрах различимы максимумы, называемые *G* и *D* пиками, регистрируемых в окрестности 1560  $\text{см}^{-1}$  и 1360  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Также можно зафиксировать *T* пик вблизи 1060  $\text{см}^{-1}$ , если использовать ультрафиолетовую генерацию. *G*-пик указывает на наличие  $sp^2$  связей в углеродных кольцах и цепочках. *D*-пик позволяет идентифицировать  $sp^2$  связи в кольцах. *T*-пик обусловлен колебаниями атомов углерода, объединенных  $sp^3$  связями. Представленная информация позволит интерпретировать полученные нами ниже экспериментальные результаты по электронно-стимулированной кристаллизации углеродных квазиодномерных наноструктур.

#### 4.2.2 Влияние энергии электронов на степень аморфности

В этом разделе рассмотрены результаты исследования влияния энергии электронного пучка на структуру и состав гидрогенизированных углеродных

наноструктур, полученных электронно-стимулированной кристаллизацией. Влияние тока ионного пучка не исследовалось по причине того, что ионный ток влияет прежде всего на скорость роста за счет увеличения числа столкновений электронов с диссоциирующими углеводородными молекулами прекурсора, но не на механизм протекающих реакций разложения. Модельными материалами выступали минеральные масла Brandol и Protol, описанные в п. 4.1.1. Эксперименты проводились при постоянном давлении прекурсоров, равном 130 Па. Ток электронного пучка составлял 500 пА. Энергия выбиралась равной 0,5 кэВ, 1 кэВ, 5 кэВ, 20 кэВ и 30 кэВ.

На рисунке 4.13 показаны спектры комбинационного рассеяния углеродных наноструктур, выращенных при указанных энергиях электронов, для прекурсоров Brandol (рис. 4.13,а) и Protol (рис. 4.13,б). Измерения проводились на спектрометре InVia Raman при возбуждении на длине волны 244 нм. Видно, что наилучшим образом прорабатываются *G*-пики. Сигналы *D*- и *T*-пигов сравнительно слабы и нами не использовались.

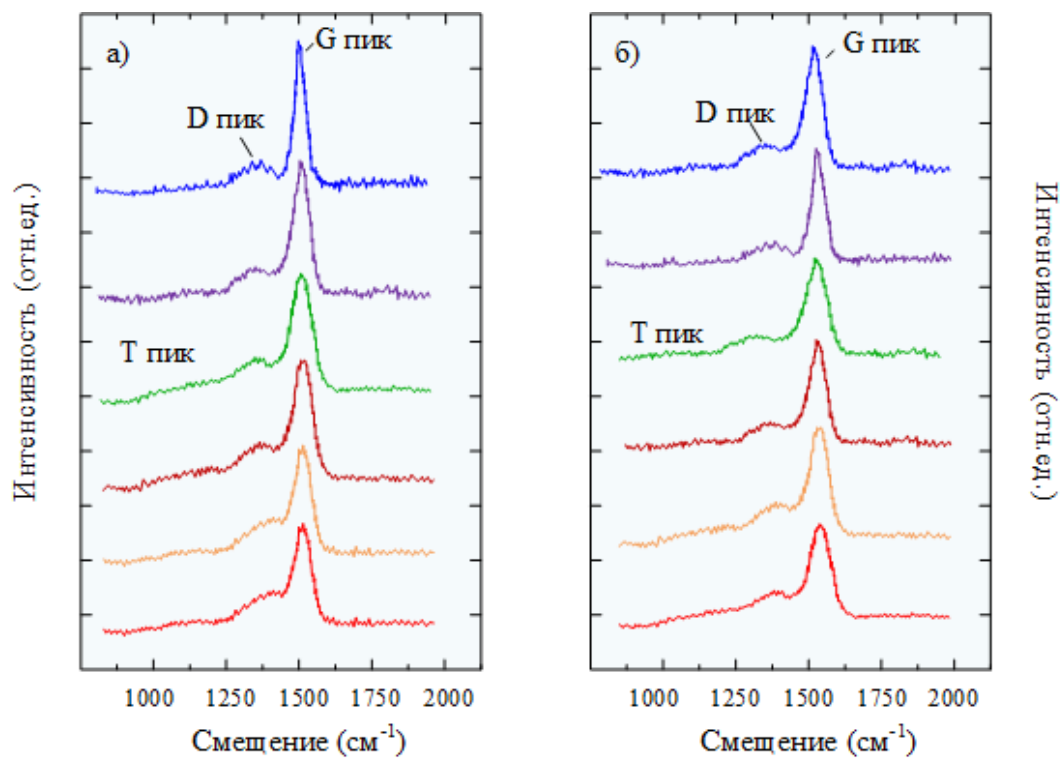


Рисунок 4.13 – Спектры комбинационного рассеяния, полученные при различных энергиях электронов: а) прекурсор Brandol; б) прекурсор Protol

На обоих полученных графиках наблюдалось смещение  $G$ -пиков в сторону больших значений. В работе [101] представлен график, позволяющий по сдвигу  $G$ -пика определить процентное содержание водорода в материале, состоящем из разветвленных углеводородных молекул. Эти калибровочные данные использованы нами для косвенного определения содержания водорода в наноструктурах, выращенных методом электронно-стимулированной кристаллизации.

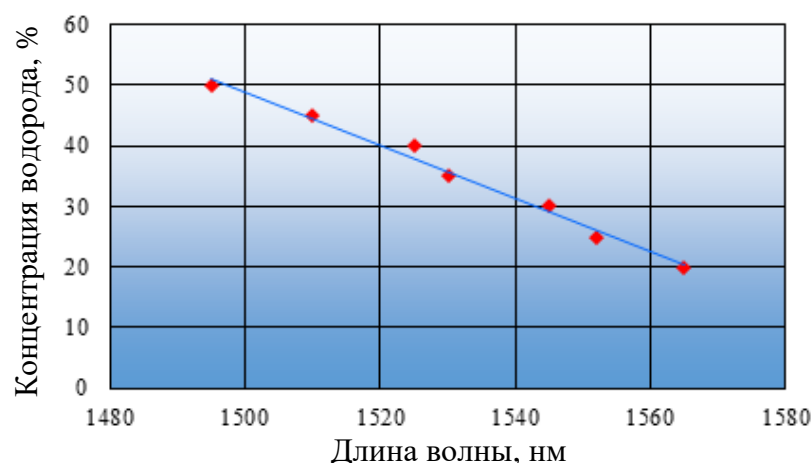


Рисунок 4.14 – Калибровочный график зависимости процентного содержания водорода в углеводородных молекулах от положения  $G$ -пика [100]

Обработывая данные спектров комбинационного рассеяния и используя калибровочный график, показанный на рисунке 4.14, были построены зависимости изменения содержания водорода в наноструктурах от энергии электронов, представленные на рисунке 4.15.

При низких энергиях 0,5 - 1 кэВ наблюдается максимальное содержание водорода, достигающее для Brandol 48% и для Protol 41%. Затем происходит резкое уменьшение доли водорода при 5 кэВ до 39% (Brandol) и 25% (Protol). При энергиях выше 10 кэВ доля водорода остается постоянной. Полученные закономерности можно объяснить, опираясь на следующие предположения.

Как видно из рисунка 2.10 сечение диссоциации молекул имеет явный максимум вблизи энергий 100 эВ и затем экспоненциально падает при повышении энергии примерно в 10 раз для энергий выше 1 кэВ и затем практически не

изменяется. Это справедливо для всех молекул типа  $C_xH_y$ . Этим можно объяснить стабилизации состава (участки насыщения) на кривых рисунка 4.15.

Исходно большее содержание водорода в образцах, выращенных из парафинового прекурсора Brandol, можно интерпретировать, опираясь на результаты проведенного нами моделирования, представленные в таблице 4.2. Процент молекул  $C_xH_y$  с индексами  $x = 1,2$  для парафина Brandol суммарно составляет 86%, а для нафтена Protol только – 61%. Иными словами, радикалы  $C_1$  и  $C_2$ , имеющие большую относительную долю водорода, образуются чаще для Brandol, в то время как для Protol имеет место процесс роста структуры из высокоиндексных радикалов типа  $C_3$  и  $C_4$ , в которых доля водорода ниже, чем в низкоиндексных радикалах  $C_1$  и  $C_2$ .

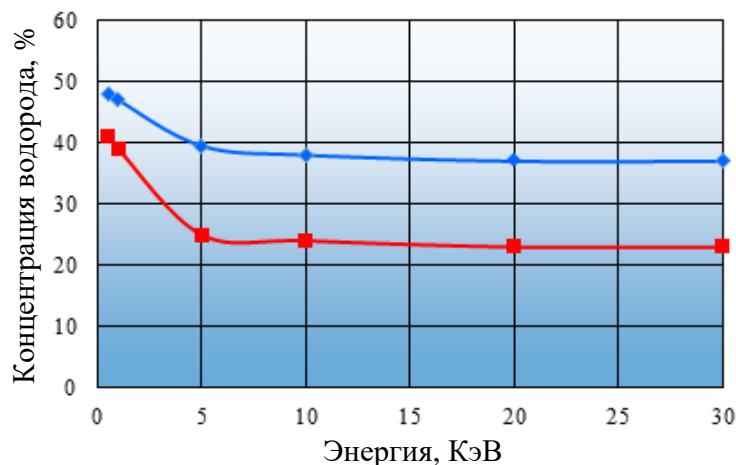
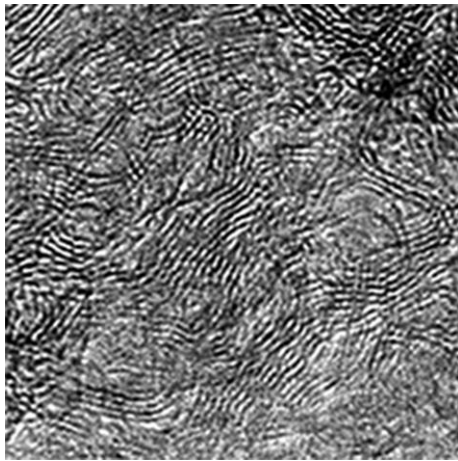


Рисунок 4.15 – Зависимость процентного содержания водорода от энергии электронов

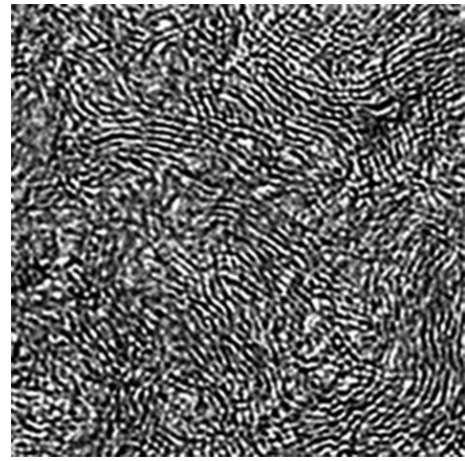
На рисунке 4.16 показаны микрофотографии, полученные на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения TECNAI S20 для образцов, выращенных из прекурсоров Brandol (рис. 4.16, а,б) и Protol (рис. 4.16, в,г) при энергиях 1 кэВ и 30 кэВ.

На рисунке 4.16, а наблюдается сильно неоднородная структура, образованная значительными (порядка 50%) включениями водорода. Увеличение энергии при использовании Brandol привело к лучшему упорядочиванию структуры за счет снижения доли водорода до 37%, что наглядно видно из рисунка

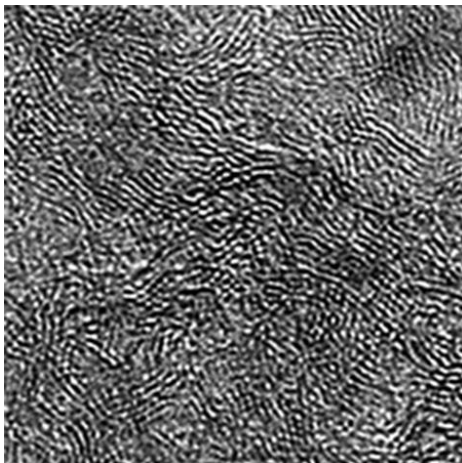
4.16,б. Подобная наноструктура характерна также для образца, полученного из прекурсора типа Protol при энергии  $E = 1$  кэВ (рис. 4.16, в). Рисунок 4.16, г проявил наилучшую упорядоченности за счет снижения доли водорода до 23% в образце, полученном из прекурсора Protol при энергии  $E = 30$  кэВ.



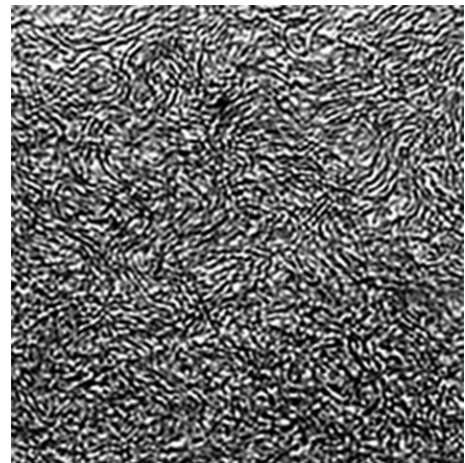
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.16 – ПЭМ-изображения наноструктур

а) Brandol,  $E = 1$  кэВ, б) Protol,  $E = 1$  кэВ,

в) Brandol,  $E = 30$  кэВ, г) Protol,  $E = 30$  кэВ

Отметим, что доля водорода и наблюдаемая аморфность выращенных углеродных наноструктур отражается на их электрических свойствах. Однако рассмотрение этого вопроса будет проведено ниже в п. 4.3.3.

## 4.3 Применение электронно-стимулированной кристаллизации

### 4.3.1 Позиционные метки

При изучении локализованных нанообъектов методами атомно-силовой микроскопии зачастую приходится сталкиваться с проблемами фиксации определенных областей и, в особенности, при повторном сканировании уже исследованных областей. Повторное исследование таких локальных участков не представляет проблем если они имеют характерные крупные объекты, которые могут быть использованы в качестве ориентира для оператора микроскопа. Повторное исследование некоторой области интереса на поверхности с наноразмерной шероховатостью, не имеющей естественных «маячков», крайне затруднительно по причине того, что площадь поля сканирования меньше 50 мкм.

В связи с этим для решения обозначенной проблемы необходимо использовать специальные объекты, которые мы будем называть позиционными метками. Такие позиционные объекты необходимо контролируемо располагать на заданном участке поверхности, и они должны сохраняться на протяжении всего цикла исследований, например, при смене измерительного метода или обработки в не очень химически агрессивных средах. Метки должны быть различимы на поверхности и иметь форму, заметно отличающуюся от исследуемых нанообъектов. Также в некоторых случаях необходима серия меток с различающимися размерами. На самый крупный целеуказатель можно навестись с помощью оптической видеосистемы, а затем с помощью позиционных более мелких нанометок осуществить выбор малого фрагмента сканирования.

Указанным требованиям вполне могут удовлетворить углеродные нанообъекты, получаемые методом электронно-стимулированной кристаллизации. Получение таких объектов производится в вакуумной камере электронного микроскопа, что обеспечивает чистоту проведения процесса. Углеродные метки устойчивы к последующему препарированию в химических реагентах и могут выдержать нагревание до 600 °С. Для получения меток могут, в принципе, быть

использованы оба типа прекурсоров – Brandol и Protol. Однако, следует иметь в виду, что для выращивания меток с предельно тонким диаметром, как это вытекает из результатов п. 4.1.2, необходимо использовать электронный пучок с энергией 30 кэВ. В этом случае диаметр наноструктуры, используемой в качестве метки, будет менее 10 нм для прекурсора Brandol. Напротив, для получения заметных на гладкой поверхности нанометок большого диаметра необходимо применять прекурсор Protol, обучаемый электронным пучком большой энергии ~ 30 кэВ. Отметим, что методом электронно-стимулированной кристаллизации могут быть выращены не только метки в виде острий, но и сложной формы. Линейные размеры и высота нанометок могут меняться в широком диапазоне от нескольких нанометров до сотен нанометров.

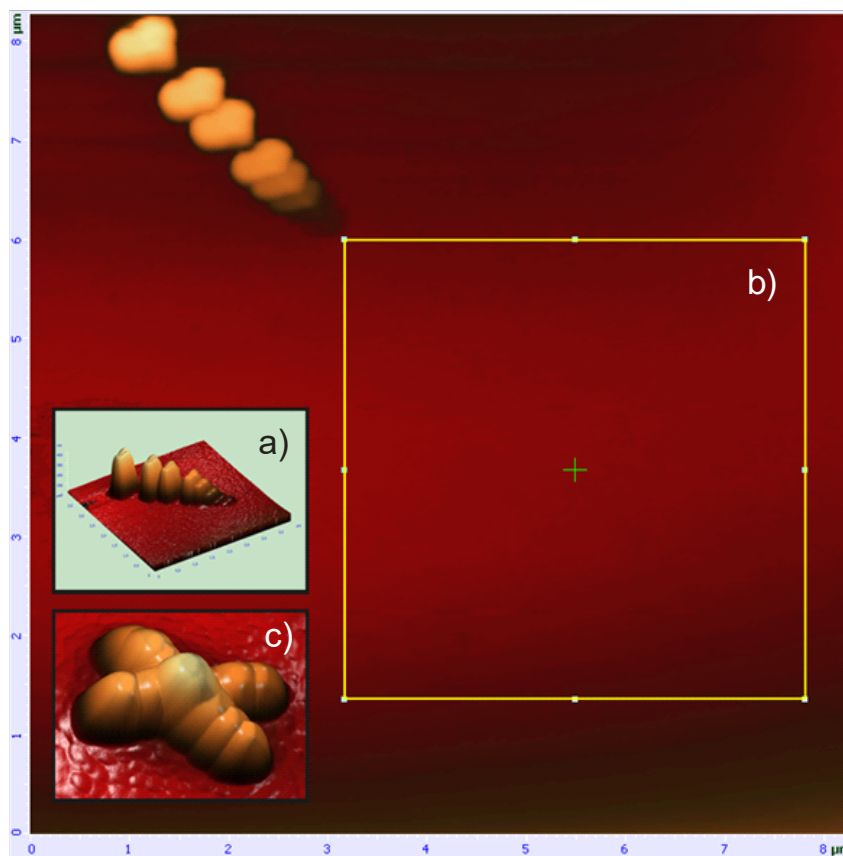


Рисунок 4.17 – Углеродные метки, выращенные на поверхности эпитаксиального кремниевого слоя: а) серия меток; б) область сканирования; в) метка-целеуказатель

Пример меток различного назначения показан на рисунке 4.17. Поверхность на которую наносились нанометки представляла собой эпитаксиальный

кремниевый слой, полученный методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Исследование поверхности производили на атомно-силовом микроскопе Solver HV в полуконтактном режиме. Слева вверху можно видеть ряд нанометок с последовательно уменьшающимися размерами. Метки выполнены в виде стрелок-целуказателей, направленных в стороны области интереса, которая представлена на рисунке 4.17 в виде квадрата размером 5x5 мкм. Укажем, что исследуемый эпитаксиальный слой не имеет естественных ориентиров для повторного наведения, поэтому метки являются единственным способом исследования одной и той же области различными аналитическими методами.

На рисунке 4.17,а показан ряд меток. Диаметр самой маленькой метки равен 10 нм, диаметр самой большой превышает 300 нм. Метки такого рода легко найти, используя стандартную систему видеоконтроля атомно-силового микроскопа. Рисунок 4.17,б показывает пример сложной нанометки, которая выполняет функции целуказателя. Необходимо указать, что время, расходуемое на нанесение меток значительно меньше времени, которое требуется на повторное наведение на заданную область. Кроме того, например, для эпитаксиальных слоев такое повторное наведение без использования разработанного способа формирования меток в принципе невозможно.

### **4.3.2 Прецизионные датчики для атомно-силовой микроскопии**

Пространственное разрешение и воспроизводимость результатов атомно-микроскопических исследований определяется радиусом закругления, формой и механической прочностью используемых зондов. Промышленно изготавливаемые зонды имеют пирамидальную форму с радиусом закругления острия, превышающим 10 нм. Эта особенность накладывает принципиальные ограничения на возможность исследования нанометрового рельефа поверхности. Ограниченные квантовые точки и наноразмерные поры – сложные объекты атомно-силовых микроскопических исследований. Прикрепление нанотрубок к острию



стандартного АСМ-зонда значительно повышает разрешающую способность. Однако процедура воспроизводимого прикрепления нанотрубок не совершенна.

Нами разработана методика кристаллизации углеродных наносенсоров поверхности острия классических АСМ зондовых датчиков [102]. Электронно-стимулированный процесс выращивания острижных наноструктур заключается в управляемом осаждении атомов ростового вещества, образующихся при разложении адсорбированных молекул прекурсора электронным пучком. Достоинством углеродных острий является устойчивость к воздействию высоких температур и химически активных веществ. Экспериментальным путем на основе результатов исследований, представленных в п. 2.1 и 2.2, установлено, что для выращивания прочных нанозондов минимального размера необходимо в качестве прекурсора использовать Brandol, энергия электронов должна быть максимальной и равной 30 кэВ, ток пучка 500 пА. Результат применения методики электронно-стимулированного роста для создания улучшенных атомно-силовых сенсоров показан на рисунке 4.18,а. Микрофотография показывает внешний вид стандартного кантилевера атомно-силового микроскопа NSG-10. Вставка к рисунку демонстрирует зонд с наращенным острием. Видно, что радиус закругления этого острия более чем в три раза меньше радиуса исходного зонда.

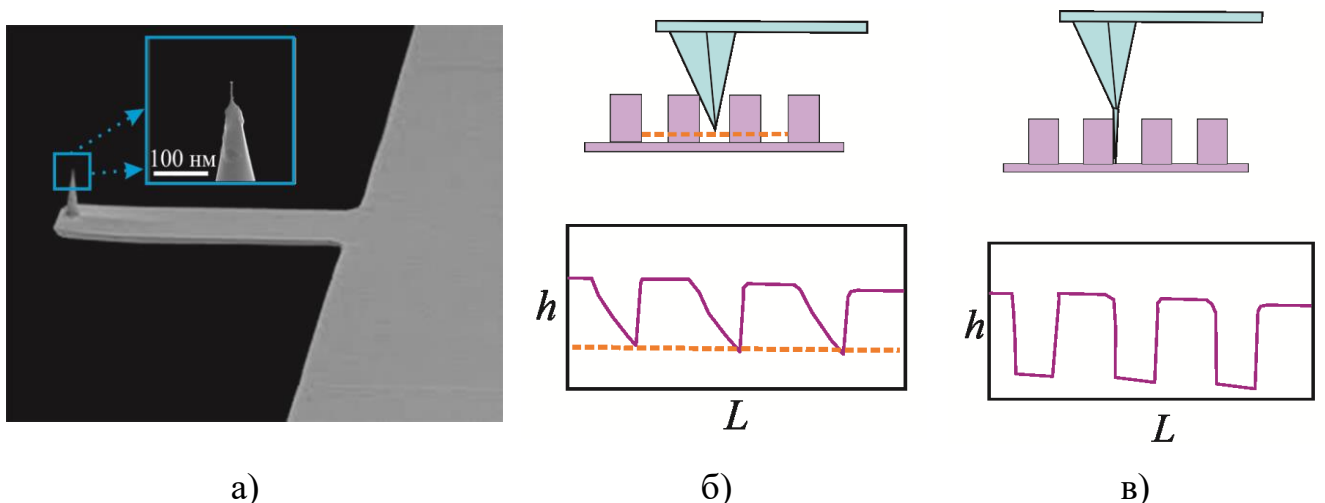


Рисунок 4.18 – Модифицированный АСМ-нанозонд (а);  
схематический результат сканирования: стандартным зондом (б)  
и модифицированным нанозондом (в)

Еще одно преимущество прецизионных зондов поясняют рисунки 4.18,б и 4.18,в, отражающие результат сканирования калибровочной решетки TGZ2 с высотой ступени  $110 \pm 2$  нм и периодом  $3 \pm 0,05$  мкм. Изображение на рисунке 4.18,б показывает одностороннюю не проработанность рельефа, обусловленную пирамидальной формой и большими размерами стандартного зонда. Информация о структуре нанобъекта в направлении сканирования при углах больше  $56^\circ$  остается не выясненной. Применение зондов с наносостриями улучшает точность проработки сканированной поверхности, что видно из рисунка 4.18,в и позволяет исследовать объекты с проявлением вертикальных деталей с наклоном до  $89^\circ$ . Другой важный пример прикладного использования разработанной методики заключается в том, что граница квантовых точек при использовании созданных зондов прорабатывается лучше [103]. Измерение латеральных размеров проводится более точно.

### 4.3.3 Проводящие наноконтакты

В различных прикладных задачах электроники часто возникает потребность создания наноконтактов, обладающих приемлемой электрической проводимостью. Метод электронно-стимулированной кристаллизации благодаря возможности получения углеродных наноструктур в режиме *in-situ* является удобным технологическим инструментом решения этой задачи. На рисунке 4.19 показан пример создания углеродного наноконтакта, соединяющего две кремниевые пластины *n*-типа и выращенного из прекурсора Brandol при энергии 30 кэВ. Пластины донорного кремния закреплялись с помощью изолирующего клея на большой пластине кремния. Расстояние между пластинами составляло 2 мкм. На внешних краях пластин были нанесены однотипные омические контакты Au-Sb. Прекурсорами служили парафиновое масло Brandol и нафтенное масло Protol. Конструкция из пластин устанавливалась в рабочей камере микроскопа под углом  $5^\circ$  к направлению падения электронного луча, что позволило растущей наноструктурой соединить обе пластины кремния углеродным наномостиком.

Эксперименты проводились при постоянном токе 500 пА, но при варьируемой энергии: 0,5 кэВ, 1 кэВ, 5 кэВ, 10 кэВ, 20 кэВ, 30 кэВ.

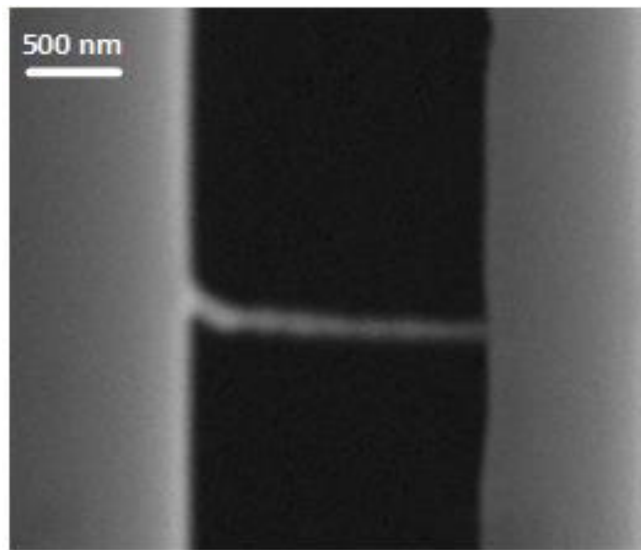


Рисунок 4.19 – Углеродный наноконтакт между кремниевыми пластинами

Рисунок 4.20 обобщает измерения зависимости удельного сопротивления наноструктур при величине приложенного напряжения  $U = 5$  мВ от энергии электронов для двух типов прекурсоров Brandol и Protol. При построении графика учтено, что диаметр получаемых наноструктур при повышении энергии электронов сокращается. Для определения диаметров при разных энергиях использовались участки насыщения диаметра на рисунках 4.3 и 4.5.

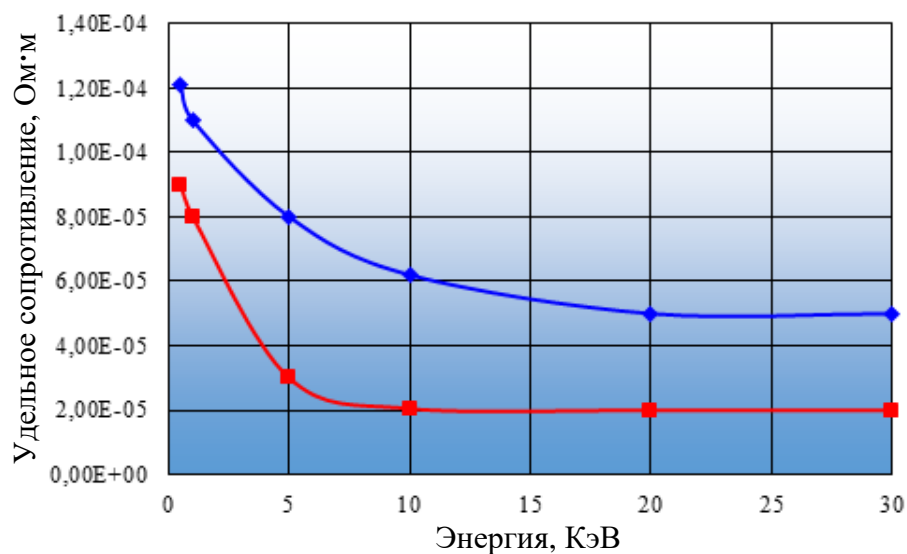


Рисунок 4.20 – Зависимость удельного сопротивления углеродных наноконтактов от энергии электронов

На полученных зависимостях видно, что при энергиях выше 10 кэВ наблюдается стабилизация удельного сопротивления. Также следует отметить, что при энергии 0,5 кэВ и 1 кэВ для прекурсора Brandol наблюдается перекрытие величины удельного сопротивления с удельным сопротивлением наноструктур, полученных из прекурсора Protol. Оба факта можно объяснить увеличением доли водорода в углеводородных структурах, выращенных при низких энергиях электронов, что наглядно видно из рисунка 4.15. Так при использовании Brandol доля водорода при энергии  $E = 0,5$  кэВ равна 48%, для Protol – 41%. Удельное сопротивление составило соответственно для Brandol –  $1,2 \cdot 10^{-4}$  Ом·м, для Protol –  $9,2 \cdot 10^{-5}$  Ом·м. При этом при энергиях выше 10 кэВ удельное сопротивление для Brandol равнялось  $6,2 \cdot 10^{-5}$  Ом·м, а для Protol –  $2,1 \cdot 10^{-5}$  Ом·м, что объясняется снижением доли водорода в образцах, полученных из прекурсора Protol до 23%.

#### 4.4 Выводы по главе 4

1. Исследованы закономерности электронно-стимулированной кристаллизации углеродных наноструктур, полученных из двух типов прекурсоров: изопарапарафинового (Brandol) и нафтенового (Protol). Показано, что повышение энергии электронного пучка в интервале  $E = 0,5 - 30$  кэВ при фиксированном токе пучка  $I = 500$  пА приводит к уменьшению установившегося диаметра наноструктуры с 27 нм до 9 нм для изопарапарафинового прекурсора и с 34 нм до 12 нм для нафтенового прекурсора, что обусловлено снижением интегрального коэффициента выхода и сужением пространственной области формирования вторичных электронов при большей энергии.

2. Установлено, что линейная скорость в отличие от диаметра напротив растет с повышением энергии, достигая максимальных значений при 30 кэВ: 170 нм/мин (Brandol) и 260 нм/мин (Protol). Это объясняется тем, что радикалы, на которые диссоциируют нафтеновые молекулы, имеют большее количество углеродных атомов. Объемная скорость для нафтенового прекурсора также выше,

чем для изопарафинового прекурсора. Однако, характер энергетической зависимости объемной скорости в отличие от линейной скорости изменился. Использование более энергетичных пучков электронов приводит к снижению объемной скорости кристаллизации для прекурсора Brandol с  $14,1 \cdot 10^3$  нм<sup>3</sup>/мин ( $E = 0,5$  кэВ) до  $5,4 \cdot 10^3$  нм<sup>3</sup>/мин ( $E = 30$  кэВ), для прекурсора Protol с  $38,2 \cdot 10^3$  нм<sup>3</sup>/мин ( $E = 0,5$  кэВ) до  $14,7 \cdot 10^3$  нм<sup>3</sup>/мин ( $E = 30$  кэВ).

3. На основе теоретических расчетов продемонстрировано, что изопарафины преимущественно разлагаются на простые радикалы  $C_1$  и  $C_2$  с общей вероятностью 86%. Доля радикалов с большими индексами  $C_3$  и  $C_4$  равна 12% и 2% соответственно. Для нафтенов доля радикалов типа  $C_2$  и  $C_3$  напротив повышается со снижением доли радикалов  $C_1$  до 23%. При этом доля радикалов  $C_4$  приближается к 10%. Продемонстрировано хорошее согласование разработанной модели с экспериментальными данными на примере одной экспериментальной выборки при  $E = 5$  кэВ,  $I = 500$  пА для изопарафинового и нафтенового прекурсоров.

4. Показано, что при больших токах скорость процесса кристаллизации углеродных наноструктур лимитируется не потоком электронов, вызывающих диссоциацию молекул прекурсора, а потоком самого прекурсора. При фиксированном давлении в 130 Па максимальная объемная скорость кристаллизации для прекурсора типа Brandol составила  $27 \cdot 10^3$  нм<sup>3</sup>/мин; для прекурсора типа Protol –  $55 \cdot 10^3$  нм<sup>3</sup>/мин. Увеличение энергии пучка приводило к тому, что максимальная скорость достигалась при больших токах электронного пучка. Затяжной характер выхода на максимальную скорость при высоких энергиях можно объяснить тем, что электроны высоких энергий глубже проникают в ростовой материал, что приводит к меньшему коэффициенту выхода вторичных электронов.

5. Изучена зависимость процентного содержания водорода в выращенных аморфных углеродных наноструктур в зависимости от энергии первичных электронов. При низких энергиях  $E = 0,5 - 1$  кэВ наблюдается максимальное содержание водорода, достигающее для Brandol 48% и для Protol 41%. Затем

происходит резкое уменьшение доли водорода при 5 кэВ до 39% (Brandol) и 25% (Protol). При энергиях выше 10 кэВ доля водорода остается постоянной для обоих типов прекурсоров.

6. Разработана методика нанесения позиционных меток заданной формы на требуемом участке исследуемой методами атомно-силовой или туннельной микроскопии. Предложена методика создания прецизионных датчиков для атомно-силовой микроскопии. Разработан способ формирования проводящих наноконтактов, получаемых в режиме *in-situ*. Удельное сопротивление наноструктур, выращенных из прекурсора Brandol составило  $6,2 \cdot 10^{-5}$  Ом·м, а для Protol –  $2,1 \cdot 10^{-5}$  Ом·м, что объясняется снижением доли водорода в образцах, полученных из прекурсора Protol до 23%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в диссертационной работе теоретические и экспериментальные исследования можно обобщить в виде следующих выводов.

1. Теоретически и экспериментально исследован процесс электронно-стимулированной кристаллизации углеродных наноструктур, выращиваемых из углеводородных изопарафионовых и нефтяных прекурсоров. Предложена лабораторная методика исследования кинетики процесса электронно-стимулированной кристаллизации в зависимости от энергии первичных электронов и тока пучка.

2. Разработана имитационная модель электронно-стимулированной кристаллизации, основанная на расчете траекторий движения первичных электронов, вторичных и обратно-отраженных электронов и учете особенностей диссоциации углеводородных молекул  $C_xH_y$  и их поверхностной диффузии. Теоретически рассчитаны угловые распределения вторичных и обратно-отраженных электронов для первичного пучка с энергиями 5 и 30 кэВ. Для этих энергий коэффициенты эмиссии вторичных электронов равны 0,775 и 0,185, а коэффициент эмиссии обратно-отраженных электронов 0,415 и 0,345. Рассчитаны гистограммы радиального и латерального распределений отраженных и вторичных электронов.

3. Получены аналитические выражения для сечений ионизации и диссоциации углеводородных молекул  $C_xH_y$  в широком энергетическом диапазоне. Показано, что для энергий первичного пучка ниже некоторого порогового  $E_{пор}$  значения сечение диссоциации равно нулю. В диапазоне от  $E_{пор}$  до  $E_{max}$  зависимость сечения диссоциации носит квадратичный характер, который для энергий выше  $E_{max}$  меняется на экспоненциальный.

4. Показано, что повышение энергии электронного пучка в интервале  $E = 0,5 - 30$  кэВ при фиксированном токе пучка  $I = 500$  пА и парциальном давлении прекурсора 130 Па приводит к уменьшению установившегося диаметра наноструктуры с 27 нм до 9 нм для изопарафионового прекурсора и с 34 нм до

12 нм для нафтенового прекурсора, что обусловлено снижением интегрального коэффициента выхода и сужением пространственной области формирования вторичных электронов при большей энергии. Установлено, что линейная скорость в отличие от диаметра напротив растет с повышением энергии, достигая при 30 кэВ: 170 нм/мин (изопарафин) и 260 нм/мин (нафтен).

5. Продемонстрировано, что изопарафины преимущественно разлагаются на простые радикалы  $C_1$  и  $C_2$  с общей вероятностью 86%. Доля радикалов с большими индексами  $C_3$  и  $C_4$  равна 12% и 2% соответственно. Для нафтенных радикалов типа  $C_2$  и  $C_3$  напротив повышается со снижением доли радикалов  $C_1$  до 23%. При этом доля радикалов  $C_4$  приближается к 10%. Продемонстрировано хорошее согласование разработанной модели с экспериментальными результатами.

6. Установлено, что при больших токах электронного пучка скорость процесса кристаллизации углеродных наноструктур лимитируется не потоком электронов, вызывающих диссоциацию молекул прекурсора, а потоком самого прекурсора. При фиксированном давлении в 130 Па максимально достижимая объемная скорость кристаллизации для изопарафинового прекурсора составила  $27 \cdot 10^3$  нм<sup>3</sup>/мин; для нафтенового прекурсора типа Protol –  $55 \cdot 10^3$  нм<sup>3</sup>/мин. Затяжной характер выхода на максимальную скорость при высоких энергиях можно объяснить тем, что электроны высоких энергий глубже проникают в ростовой материал, что приводит к меньшему коэффициенту выхода вторичных электронов.

7. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии исследовано содержание водорода в выращенных аморфных углеродных наноструктурах в зависимости от энергии первичных электронов. При низких энергиях  $E = 0,5 - 1$  кэВ наблюдается максимальное содержание водорода, достигающее для изопарафинового прекурсора – 48% и для нафтенового прекурсора – 41%. При энергиях выше 10 кэВ доля водорода снижается и в дальнейшем не изменяется при повышении энергии для обоих типов прекурсоров.



8. Продемонстрирован значительный прикладной потенциал применения аморфных углеродных наноструктур, выращенных методом электронно-стимулированной кристаллизации. Разработана методика нанесения позиционных меток заданной формы на требуемом участке исследуемой методами атомно-силовой или туннельной микроскопии. Предложена методика создания прецизионных датчиков для атомно-силовой микроскопии. Разработан способ формирования проводящих наноконтактов, получаемых в режиме *in-situ*. Удельное сопротивление таких наноконтактов, выращенных из изопарафионового прекурсора достигла  $6,2 \cdot 10^{-5}$  Ом·м, для нафтенового прекурсора –  $2,1 \cdot 10^{-4}$  Ом·м.

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 24 научных работах (общим объёмом 7,12 п.л., вклад соискателя 2,40 п.л.), из них работ, опубликованных в рецензируемых научных журналах (из перечня ВАК и Scopus) – 7, патентов РФ – 1.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Prinz, V.Y. Free-standing and overgrown InGaAs/GaAs nanotubes, nanohelices and their arrays / V.A. Seleznev, A.K. Gutakovsky, A.V. Chehovskiy, V.V. Preobrazhenskii, M.A. Putyato, T.A. Gavrilova, // *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. – 2000. – Vol. 6. – P. 828–831.
2. Shi, B. Enhanced optical properties of InAs/InAlGaAs/InP quantum dots grown by metal-organic chemical vapor deposition using a double-cap technique / B. Shi, K.M. Lau. // *Journal of Crystal Growth*. – 2016. – Vol. 433. – P. 19–23.
3. Ledentsov, N.N. Direct formation of vertically coupled quantum dots in Stranski-Krastanow growth / N.N. Ledentsov, V.A. Shchukin, M. Grundmann, N. Kirstaedter, J. Böhrer, O. Schmidt, D. Bimberg, V.M. Ustinov, A.Yu. Egorov, A.E. Zhukov, P.S. Kop'ev, S.V. Zaitsev, N.Yu. Gordeev, Zh.I. Alferov, A.I. Borovkov, A.O. Kosogov, S.S. Ruvimov, P. Werner, U. Gösele, J. Heydenreich // *Physical Review B*. – 1996. – Vol.54. – P. 8743–8750.
4. Silvis-Cividjian, N. The role of secondary electrons in electron-beam-induced deposition spatial resolution / N. Silvis-Cividjian, C.W. Hagen, L. H. A. Leunissen, P. Kruit // *Microelectronic Engineering*. – 2002. – Vol. 61–62. – P. 693–699.
5. Steward, R.L. Insulating films under electron and ion bombardment / R.L. Steward // *Physical Review*. – 1934. – Vol. 45. – P. 488–490.
6. Christy, R.W. Formation of Thin Polymer Films by Electron Bombardment / R.W. Christy // *Journal of applied physics*. – 1960. – Vol. 31. – P. 1680–1683.
7. Baker, A.G. Deposition of metallic films by electron impact decomposition of organometallic vapor / A.G. Baker, W.C. Morris // *Review of Scientific Instruments*. – 1961. – Vol. 34. – P. 458–458.
8. Schoessler, C. Nanostructured integrated electron source / C. Schoessler, H.W.P. Koops // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 1998. – Vol. 16. – P. 862–865.

9. Matsui, S. New selective deposition technology by electron-beam induced surface-reaction / S. Matsui, K. Mori // *Journal of Vacuum Science and Technology*. – 1986. – Vol. 4. – P. 299–304.
10. Koops, H.W.P. High-resolution electron-beam induced deposition / H.W.P. Koops, R. Weiel, D.P. Kern, T.H. Baum // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 1988. – Vol. 6. – P. 477–481.
11. Cicoira, F. Electron beam induced deposition of rhodium from the precursor  $[\text{RhCl}(\text{PF}_3)_2]_2$ : morphology, structure and chemical composition / F. Cicoira, K. Leifer, P. Hoffmann, I. Utke, B. Dwir, D. Laub, P. A. Buffat, E. Kapon, P. Doppelt // *Journal of Crystal Growth*. – 2004. – Vol. 265. – P. 619–626.
12. Kunz, R. R. Selective area deposition of metals using low-energy electron beams / R. R. Kunz, T. E. Allen, T. M. Mayer // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 1987. – Vol. 5. – P. 1427–1431.
13. Lau, Y. M. Properties and applications of cobalt-based material produced by electron-beam-induced deposition / Y. M. Lau, P. C. Chee, J. T. L. Thong, V. Ng // *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 2002. – Vol. 20. – P. 1295–1302.
14. Wang, S. Electron-beam induced initial growth of platinum films using  $\text{Pt}(\text{PF}_3)_4$  / S. Wang, Y.-M. Sun, Q. Wang, J. M. White // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 2004. – Vol. 22. – P. 1803–1806.
15. Utke, I. Focused-electron-beam-induced deposition of freestanding three-dimensional nanostructures of pure coalesced copper crystals / I. Utke, A. Luisier, P. Hoffmann, D. Laub, P. A. Buffat // *Applied Physics Letters*. – 2002. – Vol. 81. – P. 3245–3247.
16. Stark, T. J. Formation of complex features using electron-beam direct-write decomposition of palladium acetate / T. J. Stark, T. M. Mayer, D. P. Griffis, P. E. Russell // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 1992. – Vol. 10. – P. 2685–2689.
17. Ishibashi, A. Electron-beam-induced resist and aluminum formation / A. Ishibashi, K. Funato, Y. Mori // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 1991. – Vol. 9. – P. 169–172.

18. Weber, M. New compound quantum dot materials produced by electron-beam induced deposition / M. Weber, H. W. P. Koops, M. Rudolph, J. Kretz, G. Schmidt // *Journal of Vacuum Science and Technology B.* – 1995. – Vol. 13. – P. 1364–1368.
19. Scheurer, V. Electron beam decomposition of carbonyls on silicon / V. Scheurer, H. W. P. Koops, T. Tschudi // *Microelectronic Engineering.* – 1986. – Vol. 5. – P. 423–430.
20. Rubel, S. Nanofabrication and rapid imaging with a scanning tunneling microscope / S. Rubel, M. Trochet, E. E. Ehrichs, W. F. Smith, A. L. d. Lozanne // *Journal of Vacuum Science and Technology B.* – 1994. – Vol. 12. – P. 1894–1897.
21. Djenizian, T. Bulk micromachining of silicon using electron-beam-induced carbonaceous nanomasking / T. Djenizian, B. Salhi, R. Boukherroub, P. Schmuki // *Nanotechnology.* – 2006. – Vol. 17. – P. 5363–5366.
22. Lehrer, C. Integration of field emitters into scanning probe microscopy sensors using focused ion and electron beams / C. Lehrer, L. Frey, S. Petersen, H. Ryssel, M. Schäfer, Th. Sulzbach // *Journal of Vacuum Science and Technology B.* – 2004. – Vol. 22. – P. 1402–1406.
23. Chen, I.-C. Iron-platinum-coated carbon nanocone probes on tipless cantilevers for high-resolution magnetic force imaging / I.-C. Chen, L.-H. Chen, A. Gapin, S. Jin, L. Yuan, S.-H. Liou // *Nanotechnology.* – 2008. – Vol. 19. – P. 190–194.
24. Aristov, V.V. A new approach to fabrication of nanostructures / V.V. Aristov, A.Y. Kasumov, N.A. Kislov, O.V. Kononenko, V.N. Matveev, V.A. Tulin, I.I. Khodos, Y.A. Gorbатов, V.I. Nikolaichik // *Nanotechnology.* – 1995. – Vol. 6. – P. 35–39.
25. Henderson, J. E. A pseudo photographic effect of slow electrons / J. E. Henderson // *Physical Review.* – 1927. – Vol. 29. – P. 360.
26. Webster, D. L. The measurement of X-ray intensities as functions of voltage, up to 180 kV / D. L. Webster, W. W. Hansen, F. B. Duveneck // *Review of Scientific Instruments.* – 1932. – Vol. 3. – P. 729–749.

27. Oatley, C. W. The early history of the scanning electron microscope / C. W. Oatley // *Journal of Applied Physics*. – 1982. – Vol. 53. – P. 1–13.
28. Mizushima, Y. Specimen contamination in electron microscope / Y. Mizushima, S. Hirota, H. Noake // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1956. – Vol. 11. – P. 463–464.
29. Patterson, R. L. Study of contamination rates in an electron microscope / R. L. Patterson, M. Wayman // *Review of Scientific Instruments*. – 1963. – Vol. 34. – P. 1213–1215.
30. Hirsch, E. H. Image formation by electron bombardment of metal targets / E. H. Hirsch // *British Journal of Applied Physics*. – 1960. – Vol. 11. – P. 547–550.
31. Bell, D. A. Electron beam-induced deposition of tungsten / D. A. Bell, J. L. Falconer, Zh. Lu, C. M. McConica // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 1994. – Vol. 12. – P. 2976–2979.
32. Kohlmann-von Platen, K. T. Resolution limits in electron-beam induced tungsten deposition / K. T. Kohlmann-von Platen, J. Chlebek, M. Weiss, K. Reimer, H. Oertel, W. H. Brünger // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 1993. – Vol. 11. – P. 2219–2223.
33. Kwitnewski, S. Relationship between electron-scattering grand total and ionization total cross sections / S. Kwitnewski, E. Ptasinska-Denga, C. Szmytkowski // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2003. – Vol. 68. – P. 169–174.
34. Fowlkes, J. D. Growth and simulation of high-aspect ratio nanopillars by primary and secondary electron-induced deposition / J.D. Fowlkes, S. J. Randolph, P. D. Rack // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 2005. – Vol. 23. – P. 2825–2832.
35. Herman, M. A. Epitaxy: Physical Principles and Technical Implementation / M. A. Herman, W. Richter, H. Sitter // *Materials science*. Springer. – 2004 – P. 322.
36. Hoyle, P. C. Electron beam induced deposition from  $W(CO)_6$  at 2 to 20 keV and its applications / P. C. Hoyle, J. R. A. Cleaver, H. Ahmed // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 1996. – Vol. 14. – P. 662–673.

37. Kotera, M. A Monte Carlo simulation of primary and secondary electron trajectories in a specimen / M. Kotera // *Journal of Applied Physics*. – 1989. – Vol. 65. – P. 3991–3998.
38. Bronshtein, I. M. Inelastic Scattering of Electrons and Secondary-Electron Emission in Certain Metals / I. M. Bronshtein, R. B. Segal // *Soviet Physics - Solid State*. – 1959. – Vol. 1. – P. 1375–1382.
39. Bronshtein, I. M. Secondary Emission Properties of Metals and Semiconductors and the Periodic System of Elements / I. M. Bronshtein, B. S. Fraiman // *Soviet Physics - Solid State*. – 1961. – Vol. 3. – P. 2337–2339.
40. Alig, R. C. Secondary-electron-escape probabilities / R. C. Alig, S. Bloom, // *Journal of Applied Physics*. – 1978. – Vol. 49. – P. 3476–3480.
41. Flinn, E. A. The Fano plot in secondary electron emission studies / E. A. Flinn, M. Salehi // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1980. – Vol. 13. – P. 1801–1809.
42. Makarov, V. V. Regularities of secondary electron emission of the elements of the periodic table / V. V. Makarov, N. N. Petrov // *Soviet Physics - Solid State*. – 1981. – Vol. 23. – P. 1028–1034.
43. Lye, R. G. Theory of Secondary Emission / R. G. Lye, A. J. Dekker // *Physical Review*. – 1957. – Vol. 107. – P. 977–981.
44. Kanaya, K. Secondary electron emission due to primary and backscattered electrons / K. Kanaya, H. Kawakatsu // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1972. – Vol. 5. – P. 1727–1742.
45. Dionne, G. F. Effects of secondary electron scattering on secondary emission yield curves / G. F. Dionne // *Journal of Applied Physics*. – 1973. – Vol. 44. – P. 5361–5364.
46. Chung, M. S. Simple calculation of energy distribution of low-energy secondary electrons emitted from metals under electron bombardment / M. S. Chung, T. E. Everhart // *Journal of Applied Physics*. – 1974. – Vol. 45. – P. 707–709.

47. Chung, M. S. Improved calculations of secondary electron energy distributions of metals / M. S. Chung // *Journal of Applied Physics*. – 1975 – Vol. 46. – P. 465–466.
48. Ono, S. The energy dependence of secondary emission based on the range-energy retardation power formula / S. Ono, K. Kanaya // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1979 – Vol. 12. – P. 619–632.
49. Wolff, P. A. Theory of Secondary Electron Cascade in Metals / P. A. Wolff // *Physical Review*. – 1954. – Vol. 95. – P. 56–66.
50. Amelio, G.F. Theory for the energy distribution of secondary electrons / G.F. Amelio // *Journal of Vacuum Science and Technology*. – 1970. – Vol. 7. – P. 593–604.
51. Bennett, A. J. Effect of Primary-Electron Diffusion on Secondary-Electron Emission // A. J. Bennett, L. M. Roth // *Physical Review B*. – 1972. – Vol. 5. – 4309–4324.
52. Bindi, R. Application of the Boltzmann equation to secondary electron emission from copper and gold / R. Bindi, H. Lanteri, P. Rostaing // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1980. – Vol. 13. – P. 461–470.
53. Bindi, R. Theoretical efficiency of back-scattered electrons in secondary electron emission from aluminium / R. Bindi, H. Lanteri, P. Rostaing, P. Keller // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1980. – Vol. 13. – P. 2351–2361.
54. Schou, J. Transport theory for kinetic emission of secondary electrons from solids / J. Schou // *Physical Review B*. – 1980. – Vol. 22. – P. 2141–2174.
55. Shimizu, R. Monte Carlo calculations of electron sample interactions in the scanning electron microscope / R. Shimizu, K. Murata // *Journal of Applied Physics*. – 1971. – Vol. 42. – P. 387–394.
56. Murata, K. Electron scattering in low voltage SEM targets / K. Murata, H. Kawata, K. Nagami // *Scanning Microscopy*. – 1987. – Vol. 1. – P. 83–91.
57. Joy, D. C. Image simulation for secondary electron micrographs in the SEM / D. C. Joy // *Scanning Microscopy*. – 1988. – Vol. 2. – P. 57–64.

58. Ganachaud, J. P. A Monte-Carlo calculation of the secondary electron emission of normal metals: I. The model / J. P. Ganachaud, M. Cailler // *Surface Science*. – 1979. – Vol. 83. – P. 498–518.
59. Goto, K. Auger and secondary electrons excited by backscattered electrons / K. Goto, K. Ishikawa, T. Koshikawa, R. Shimizu // *Applied Physics Letters*. – 1974. – Vol. 24. – P. 358–359.
60. Reimer, L. Contribution to the contamination problem in TEM / L. Reimer, M. Wächter // *Ultramicroscopy*. – 1978. – Vol. 3. – P. 169–174.
61. Gamo, K. Maskless ion beam assisted deposition of W and Ta films / K. Gamo, D. Takehara, Y. Hamamura, M. Tomita, and S. Namba // *Microelectronic Engineering*. – 1986. – Vol. 5. – P. 163–170.
62. Fowlkes, J. D. Growth and simulation of high-aspect ratio nanopillars by primary and secondary electron-induced deposition / J. D. Fowlkes, S. J. Randolph, P. D. Rack // *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. – 2005. – Vol. 23. – P. 2825–2832.
63. Fujita, J. Carbon nanopillar laterally grown with electron beam-induced chemical vapor deposition / J. Fujita, M. Ishida, T. Ichihashi, Y. Ochiai, T. Kaito, S. Matsui // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. 2003. – Vol. 21. – P. 2990–3003.
64. Takahashi, T. Selective growth of GaAs wire structures by electron beam induced metalorganic chemical vapor deposition / T. Takahashi, Y. Arakawa, M. Nishioka, T. Ikoma // *Applied Physics Letters*. – 1992. – Vol. 60. – P. 68–70.
65. Crozier, P. A. Synthesis of uniform GaN quantum dot arrays via electron nanolithography of  $D_2GaN_3$  / P. A. Crozier, J. Tolle, J. Kouvetakis, C. Ritter // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Vol. 84. – P. 3441–3443.
66. Matsui, S. Si deposition by electron beam induced surface reaction / S. Matsui, M. Mito // *Applied Physics Letters*. – 1988. – Vol. 53. – P. 1492–1498.
67. Chin, B. H. Formation of silicon nitride structures by direct electron beam writing / B. H. Chin, G. Ehrlich // *Applied Physics Letters*. – 1981. – Vol. 38. – P. 253–255.



68. Lipp, S. Tetramethoxysilane as a precursor for focused ion beam and electron beam assisted insulator ( $\text{SiO}_x$ ) deposition / S. Lipp, L. Frey, C. Lehrer, B. Frank, E. Demm, S. Pauthner, H. Ryssel // *Journal of Vacuum Science and Technology B.* – 1996. – Vol. 14. – P. 3920–3923.
69. Mitchell, W.J. Selective area chemical vapor deposition of titanium oxide films: Characterization of  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  as an electron beam resist / W.J. Mitchell, E.L. Hu // *Journal of Vacuum Science and Technology B.* – 1999. – Vol. 17. – P. 1622–1626.
70. Van Bruggen, M. J. Development of a multi-electron-beam source for sub-10 nm electron beam induced deposition / M. J. van Bruggen, B. van Someren, P. Kruit // *Journal of Vacuum Science and Technology B.* – 2005. – Vol. 23. – P. 2833–2839.
71. Randolph, S.J. Focused electron-beam-induced etching of silicon dioxide / S. J. Randolph, J. D. Fowlkes, P. D. Rack // *Journal of Applied Physics.* – 2005. – Vol. 98. – P. 1–6.
72. Dorp, W.F. A critical literature review of focused electron beam induced deposition / W.F. Dorp, C. W. Hagen // *Journal of Applied Physics.* – 2008. – Vol. 104. – P. 1–42.
73. Yoshikawa, Y. Barrier modification at contacts between carbon nanotube and Pt electrode using well-controlled Joule heating / Y. Yoshikawa, S. Akita, Y. Nakayama // *Japanese Journal of Applied Physics.* – 2007. – Vol. 46. – P. 359–361.
74. Watson, J.H.L. An effect of electron bombardment upon carbon black / J.H.L. Watson // *Journal of Applied Physics.* – 1947. – Vol. 18. – P. 153–161.
75. Knox, W. A. Contamination formed around a very narrow electron beam / W.A. Knox // *Ultramicroscopy.* – 1976. – Vol. 1. – P. 175–180.
76. Umbach, C.P. Nanolithography with a high-resolution STEM / C.P. Umbach A. N. Broers, R. H. Koch, C. G. Willson, R. B. Laibowitz // *IBM Journal of Research and Development.* – 1988. – Vol. 32. – P. 454–461.
77. Miura, N. Single-electron tunneling through amorphous carbon dots array / N. Miura, T. Numaguchi, A. Yamada, M. Konagai, J.-I. Shirakashi // *Japanese Journal of Applied Physics.* – 1997. – Vol. 36. – P. 1619–1621.

78. Djenizian, T. Electron beam induced carbon deposition used as a negative resist for selective porous silicon formation / T. Djenizian, L. Santinacci, H. Hildebrand, P. Schmuki // *Surface Science*. – 2003. – Vol. 524. – P. 40–48.
79. Nishio, M. Carbon nanotube oscillators toward zeptogram detection / M. Nishio, S. Sawaya, S. Akita, Y. Nakayama // *Applied Physics Letters*. – 2005. – Vol. 86. – P. 133111(1-3).
80. Liu, Z.Q. Three-dimensional nanofabrication by electron-beam-induced deposition using 200-keV electrons in scanning transmission electron microscope / Z.Q. Liu, K. Mitsuishi, K. Furuya // *Applied Physics A*. – 2004. – Vol. 80. – P. 1437–1441.
81. Egerton, R.F. Beam-induced damage to thin specimens in an intense electron probe / R. F. Egerton, F. Wang, P. A. Crozier // *Microscopy and Microanalysis*. – 2006. – Vol. 12. – P. 65–71.
82. Kotera, M. Monte Carlo simulation of 1–10-KeV electron scattering in a gold target / M. Kotera, K. Murata, K. Nagami // *Journal of Applied Physics*. – 1981. – Vol. 52. – P. 997–1003.
83. Kotera, M. Monte Carlo simulation of 1–10-keV electron scattering in an aluminum target / M. Kotera, K. Murata, K. Nagami // *Journal of Applied Physics*. – 1981. – Vol. 52. – P. 7403–7408.
84. Koshikawa, T. A Monte Carlo calculation of low-energy secondary electron emission from metals / T. Koshikawa, R. Shimizu // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1974. – Vol. 7. – P. 1303–1315.
85. Rao-Sahib, T.S. X-ray continuum from thick elemental targets for 10-50 keV electrons / T. S. Rao-Sahib, D. B. Wittry // *Journal of Applied Physics*. – 1974. – Vol. 45. – P. 5060–5068.
86. Ландау, Л.Д. Теория поля / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – Москва: ГИФМЛ, 1960. – 116 с.
87. Lin, S.R. Elastic Electron Scattering by Screened Nuclei / S. R. Lin // *Physical Review*. – 1964. – Vol. 133. – P. 965–970.

88. Bunyan, P.J. Polarization by mercury of 100 to 2000 eV electrons / P.J. Bunyan, J.L. Schonfelder // *Proceedings of the Physical Society*. – 1965. – Vol. 85. – P. 455–462.
89. Strand, T. G. Analytical expressions for the Hartree-Fock potential of neutral atoms and for the corresponding scattering factors for x-rays and electrons / T. G. Strand, R. A. Bonham // *The Journal of Chemical Physics*. – 1964. – Vol. 40. – P. 1686–1691.
90. Streitwolf, H. W. Zur Theorie der Sekundarelektronenemission von Metallen. Der Anregungsprozess. / H. W. Streitwolf // *Annalen der Physik (Leipzig)*. – 1959. – Vol. 3. – P. 183–196.
91. Пирс, Дж.Р. Теория и расчёт электронных пучков / Дж.Р. Пирс. – Москва: Советское радио, 1956. – 214 с.
92. Christophorou, L. Electron interactions with CF<sub>4</sub> / L. Christophorou, J. Olthoff, M. Rao // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1996. – Vol. 25. – P.1341–1388.
93. Trajmar, S. Electron-molecule interactions and their applications / S. Trajmar, D.C. Cartwright, L. Christophorou // *Academic Press. Orlando*. – 1984. – Vol. 1. – P. 155–249.
94. Alman, D.A. A hydrocarbon reaction model for low temperature hydrogen plasmas and an application to the Joint European Torus / D. A. Alman, D. N. Ruzic, J. N. Brooks // *Physics of Plasmas*. – 2000. – Vol. 7. – P. 1421–1432.
95. Hart, R. The contamination of surfaces during high-energy electron irradiation / R. Hart, T. Kassner, J. Maurin // *Philosophical Magazine*. – 1969. – Vol. 21. – P. 453–467.
96. Müller, K.-H. Elektronen mikroschreiber mit geschwindigkeitsgesteuerter strahlführung / K.-H. Müller // *Optik*. – 1971. – Vol. 33. – P. 296–311.
97. Wall, J. S. Contamination in the STEM at ultra high vacuum / J. S. Wall // *Scanning Electron Microscopy*. – 1980. – Vol. 1. – P. 99–106.
98. Бокштейн, Б.С. Диффузия атомов и ионов в твёрдых телах / Б.С. Бокштейн, А.Б. Ярославцев. – Москва: МИСИС, 2005. – 362 с.

99. Amman, M. Atomic force microscopy study of electron beam written contamination structures / M. Amman, J. Sleight, D. Lombardi, R. Welser, M. Deshpande // *Journal of Vacuum Science and Technology B*. – 1996. – Vol. 14. – P. 54–62.

100. Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon / J. Robertson // *Materials Science and Engineering Research*. – 2002. – Vol. 37. – P. 129–281.

101. Schwan, J. Raman spectroscopy on amorphous carbon films / J. Schwan, S. Ulrich, V. Batori, H. Ehrhart // *Journal of Applied Physics*. – 1996. – Vol. 80. – P. 440–447.

102. Чеботарев, С.Н. Способ изготовления СЗМ-наносенсоров методом электронной стимуляции / С. Н. Чеботарев, В. А. Ирха // Патент РФ №2402022. – Заявл. 23.04.2009. – Опубл. 20.10.2011. – Бюл. №29.

103. Chebotarev, S.N. Morphology and Optical Investigations of InAs-QD/GaAs Heterostructures Obtained by Ion-Beam Sputtering / S.N. Chebotarev, A.S. Pashchenko, V.A. Irkha, M.L. Lunina, // *Journal of Nanotechnology*. – 2016. – Vol. 1. – P.1–9.