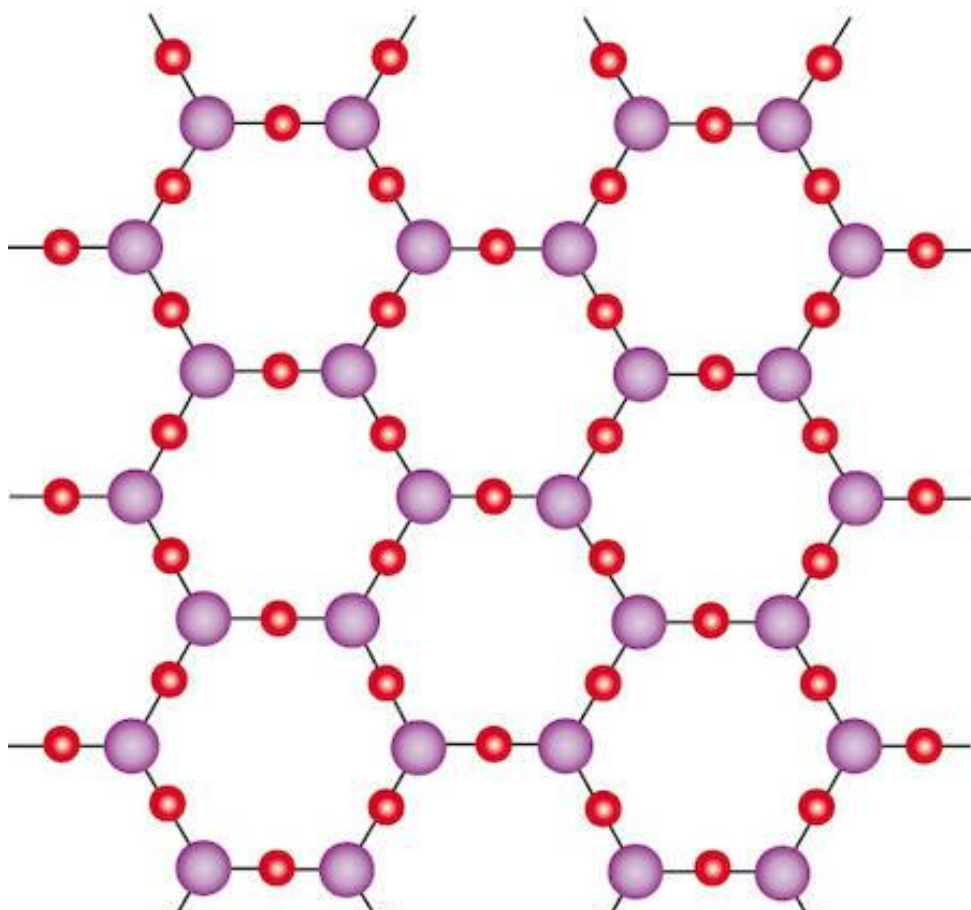


**А.В. Кремлева, Л.А. Сокура, А.М. Смирнов,  
М.В. Дорогов, В.В. Виткин, Е.А. Викторов,  
В.Е. Бугров, А.Е. Романов**

**МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ  
И ГЕТЕРОСТРУКТУР**



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**А.В. Кремлева, Л.А. Сокура, А.М. Смирнов,  
М.В. Дорогов, В.В. Виткин, Е.А. Викторov,  
В.Е. Бугров, А.Е. Романов**

**МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ  
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ  
И ГЕТЕРОСТРУКТУР**

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО  
по направлению подготовки 16.04.01 «Техническая физика» в качестве учебно-  
методического пособия для реализации основных профессиональных  
образовательных программ высшего образования магистратуры

 УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург  
2021

А.В. Кремлева, Л.А. Сокура, А.М. Смирнов, М.В. Дорогов, В.В. Виткин, Е.А. Викторов, В.Е. Бугров, А.Е. Романов. Методы диагностики полупроводниковых материалов и гетероструктур. – СПб: Университет ИТМО, 2021. – 40 с.

Рецензент(ы):

Евгений Сергеевич Колодезный, кандидат физико-математических наук, доцент (квалификационная категория «ординарный доцент») факультета лазерной фотоники и оптоэлектроники, Университета ИТМО.

Лабораторные работы, представленные в настоящем учебно-методическом пособии, предлагаются для выполнения студентам, обучающимся по направлению подготовки 16.04.01 «Техническая физика», для закрепления и применения знаний, полученных на лекциях, практических занятиях и во время самостоятельной работы. Учебно-методическое пособие посвящено исследованию оптических и структурных свойств полупроводниковых материалов и гетероструктур, применяемых в приборах и устройствах оптоэлектроники. Студентам предлагается пройти обучение на современных установках, использующихся в реализации действующих научных проектов, и научиться интерпретировать полученные экспериментальные данные. В учебно-методическом пособии также приведена теоретическая справка к лабораторным работам.

Учебно-методическое пособие к выполнению лабораторных работ подготовлено на факультете лазерной фотоники и оптоэлектроники.

**Университет ИТМО** – ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских



вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2021

© А.В. Кремлева, Л.А. Сокура, А.М. Смирнов, М.В. Дорогов, В.В. Виткин, Е.А. Викторов, В.Е. Бугров, А.Е. Романов, 2021

## Оглавление

Лабораторная работа № 1. Получение тонких пленок ZnO с наночастицами серебра методом золь-гель .....	5
Краткая теоретическая справка .....	5
Описание экспериментальной установки.....	5
Порядок выполнения работы .....	6
Требования к отчету .....	8
Контрольные вопросы .....	8
Рекомендуемая литература .....	8
Лабораторная работа № 2. Исследование спектров поглощения и пропускания тонких пленок ZnO с плазмонными наночастицами.....	9
Краткая теоретическая справка .....	9
Описание экспериментальной установки.....	12
Порядок выполнения работы.....	13
Требования к отчету .....	14
Контрольные вопросы .....	14
Рекомендуемая литература .....	14
Лабораторная работа № 3. Экспериментальное исследование азота и двуокиси углерода методом высокоразрешающей рамановской спектроскопии .....	15
Краткая теоретическая справка .....	15
Описание экспериментальной установки.....	16
Порядок выполнения работы.....	18
Требования к отчету .....	18
Контрольные вопросы .....	19
Рекомендуемая литература .....	19
Лабораторная работа № 4. Нанесение проводящих покрытий методом магнетронного напыления.....	20
Краткая теоретическая справка .....	20
Описание экспериментальной установки.....	20
Порядок выполнения работы.....	21
Требования к отчету .....	22
Контрольные вопросы .....	22
Рекомендуемая литература .....	22
Лабораторная работа № 5. Исследование методом растровой электронной микроскопии поверхности эпитаксиальных пленок .....	23

Краткая теоретическая справка .....	23
Описание экспериментальной установки.....	24
Порядок выполнения работы .....	25
Требования к отчету .....	27
Контрольные вопросы .....	27
Рекомендуемая литература .....	27
Лабораторная работа № 6. Определение ориентации и кристаллического качества монокристаллов $Al_2O_3$ , Si, $Ga_2O_3$ методом рентгеновской дифрактометрии .....	28
Краткая теоретическая справка .....	28
Описание экспериментальной установки.....	29
Требования к отчету .....	37
Контрольные вопросы .....	38
Рекомендуемая литература .....	38

## **Лабораторная работа № 1. Получение тонких пленок ZnO с наночастицами серебра методом золь-гель**

Цель работы: ознакомление студентов с основными закономерностями золь-гель процесса.

Задача: получение методом золь-гель тонкой поликристаллической пленки ZnO:Ag с наночастицами серебра.

### **Краткая теоретическая справка**

Термином «золь-гель процесс» обозначают технологию получения материалов из растворов, включающую получение золя и последующее превращение его в гель.

Золь-гель синтез состоит из нескольких стадий:

1. Получение золя – высокодисперсной коллоидной системы с жидкой или газообразной средой, в объеме которой распределена другая фаза в виде мелких твердых частиц.

2. Образование геля – дисперсной системы с жидкой средой, в которой частицы дисперсной фазы образуют пространственную структурную сетку (каркас).

3. Сушка – удаление жидкости из пространственной структуры геля.

4. Отжиг – формирование стеклообразного или керамического материала.

Метод золь-гель позволяет получать различные функциональные материалы в виде тонких пленок, коллоидных наночастиц и порошков.

Золь-гель пленки обладают хорошей адгезией к поверхности стекла и полупроводниковым материалам. Для получения тонких пленок гель (в некоторых случаях, золь) наносится на поверхность подложки и при последующей сушке переходит в твердое состояние. Нанесение на подложку проводится при помощи центрифугирования (спин-коатинга), окунания (дип-коатинга) или распыления (спрей-пиролиза), которые позволяют получить тонкую и равномерную по толщине пленку геля на поверхности подложки. При нанесении тонких пленок в лабораторной работе будет использован метод центрифугирования.

### **Описание экспериментальной установки**

При получении тонких пленок методом золь-гель будет использовано следующее оборудование:

1. Электронные аналитические весы AND DL-120 с точностью 0,001 г, используемые для взвешивания прекурсоров.

2. Магнитная мешалка Heidolph HEI-TEC D-91126, которая предназначена для перемешивания растворов до однородного состояния и их подогрева (при необходимости), а также для сушки покрытий при температуре до 300 °С.

3. Спин-коатер ChematTechnology KW-4A, с помощью которого происходит нанесение тонких пленок на подложки методом центрифугирования. Для нанесения подложка закрепляется в специальном держателе, на ее поверхность наносится необходимое количество золя, далее образец раскручивается до заданной скорости, и под действием центробежной силы раствор распределяется тонким слоем по поверхности подложки. Для обеспечения лучшего распределения золя по поверхности производится двухэтапное центрифугирование с нарастающей скоростью вращения и продолжительностью.

6. Муфельная печь SNOL 7,2/1300 с возможностью нагрева до 1300 °С. Отжиг является завершающим этапом получения тонких пленок, в процессе которого происходит формирование сплошной поликристаллической пленки требуемого фазового состава.

### Порядок выполнения работы

Процесс создания тонких пленок ZnO с наночастицами серебра на поверхности подложки SiO<sub>2</sub> делится на 4 этапа:

#### I. Синтез золя ZnO:Al

Приготовить раствор № 1, состоящий из ацетата цинка 2-водного, нитрата алюминия 9-водного и моноэтаноламина в монометиловом эфире этиленгликоля в соответствии с таблицей 1.

Для этого необходимо выполнить следующие действия:

1. Надеть латексные перчатки;
2. При помощи фарфоровой ложки отмерить на электронных весах необходимое количество исходных сухих веществ. Для каждого химического компонента необходимо использовать отдельную чистую ложку;
3. При помощи стеклянной пипетки с помпой отмерить необходимое количество растворителя;
4. Смешать все ингредиенты в стеклянной колбе (бюксе);
5. Поместить в раствор магнитный якорь (1–2 шт.);
6. Включить магнитную мешалку и с помощью поворота ручки установить скорость перемешивания 500 об/мин;
7. Провести перемешивание раствора при комнатной температуре в течение 60 минут;
8. Промыть дистиллированной водой использованную химическую посуду и оставить на просушивание;
9. Выключить магнитную мешалку.

Таблица 1.1 Состав золя ZnO:Al

Состав раствора	[Al]/[Zn] = 0,5 %
ZnC <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> * 2H <sub>2</sub> O	1,098 (г)
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> * 9H <sub>2</sub> O	0,009 (г)
Моноэтаноламин	0,3 (мл)
Монометиловый эфир этиленгликоля	24 (мл)

## II. Нанесение золя на подложку

1. Нагреть печь для атмосферной сушки пленок до температуры 200–300 °С;
2. Взять чистую подложку – пластину SiO<sub>2</sub>;
3. Поместить пластину на тефлоновый держатель образцов спин-коатера;
4. Включить спин-коатер (кнопка «power» в нижнем левом углу прибора);
5. При помощи поворота ручек выставить режимы вращения образца: стадия 1 - скорость вращения 500 об/мин, время – 5 секунд, стадия 2 – скорость вращения 1500 об/мин, время – 15 секунд;
6. При помощи дозатора нанести 0,2 мл золя на пластину SiO<sub>2</sub>;
7. Включить режим вращения (красная кнопка «start» в нижнем правом углу прибора);
8. После остановки спин-коатера при помощи пинцета переместить образец на нагревательный элемент печи;
9. Выдержать образец на печи в течение 5 минут;
10. Снять образец с печи и оставить до полного остывания;
11. Повторить нанесение 5 раз.

## III. Получение наночастиц Ag

Согласно процедуре, описанной в пп.1-6 этапа I, приготовить раствор № 2, состоящий из серебра азотнокислого в монометиловом эфире этиленгликоля с концентрацией, приведенной в таблице 1.2. Провести перемешивание раствора при комнатной температуре в течение 5 минут.

Таблица 1.2 Состав золя для получения наночастиц Ag

Состав раствора	[Al]/[Zn] = 0,5 %
AgNO <sub>3</sub>	0,064 (г)
Монометиловый эфир этиленгликоля	12,5 (мл)

На подложку с 5 слоями ZnO:Al нанести 5 слоев раствора наночастиц Ag согласно процедуре, описанной в этапе II. Затем нанести еще 5 слоев золя ZnO:Al.

## IV. Финальный отжиг пленок

1. Надеть защитные термостойкие перчатки;
2. Поворотом переключателя включить муфельную печь SNOL 7,2/1300;
3. Кнопками «вверх» и «вниз» на контроллере муфельной печи выставить температуру 600 °С, после чего печь автоматически начнет нагрев;
4. После достижения в печи температуры 600 °С поместить образец в муфельную печь и выдержать в ней в течение 15 минут;



5. Достать образец из разогретой печи;
6. Поворотом переключателя выключить печь;
7. Оставить образец остывать на рабочем столе;
8. Снять перчатки.

### **Требования к отчету**

1. Отчет должен содержать краткую теоретическую справку о методе золь-гель.

2. Должна быть сформулирована цель работы, представлены исходные данные, а также описаны результаты получения тонкой поликристаллической пленки ZnO с наночастицами серебра.

3. В рамках отчета необходимо вычислить вес и объем входящих в раствор компонентов, исходя из следующих условий: концентрация раствора 0,2 моль/л, исходные вещества в мольном соотношении  $[Al]/[Zn]=0,5\%$ , моноэтаноламин в мольном соотношении к цинку уксуснокислому двуводному 1:1. Для вычисления использовать табличные значения для плотностей и молярных масс компонентов раствора:

Компоненты раствора	Плотность, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Молярная масса, M, г/моль
Ацетат цинка 2-водный	1,84	219,50
Нитрат алюминия 9-водный	1,89	375,1338
Моноэтаноламин	1,012	61,08
Монометиловый эфир этиленгликоля	0,965	76

### **Контрольные вопросы**

1. Какие основные этапы включает в себя золь-гель процесс?
2. Дайте определение золя.
3. Дайте определение геля.
4. Какие типы материалов можно получить методом золь-гель?

### **Рекомендуемая литература**

1. Шилова О. А., Кручинина И. Ю. Золь-гель технология микро- и наночастиц и нанокompозитов, курс лекций, Санкт-Петербург, 2012.
2. Л.А. Дунюшкина. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов, монография, Екатеринбург, 2015.

## Лабораторная работа № 2. Исследование спектров поглощения и пропускания тонких пленок ZnO с плазмонными наночастицами

Цель работы: освоение методики исследования оптических свойств материалов с помощью оптоволоконного спектрометра AvaSpec 2048.

Задача: определение коэффициента пропускания и коэффициента поглощения тонких пленок ZnO с наночастицами серебра в видимом диапазоне спектра.

### Краткая теоретическая справка

Световой поток, падающий на образец, может отразиться от него, поглотиться или рассеяться внутри, пройти через него (рисунок 2.1а). В простейшем случае, при нормальном падении света и для однородных нерассеивающих веществ, отражением и рассеянием света можно пренебречь (рисунок 2.1б). Тогда интенсивность падающего света  $I_0$  распределится между двумя компонентами:

$$I_0 = I_\alpha + I_\tau, \quad (2.1)$$

где  $I_\alpha$  и  $I_\tau$  – интенсивности поглощенного и прошедшего света соответственно.

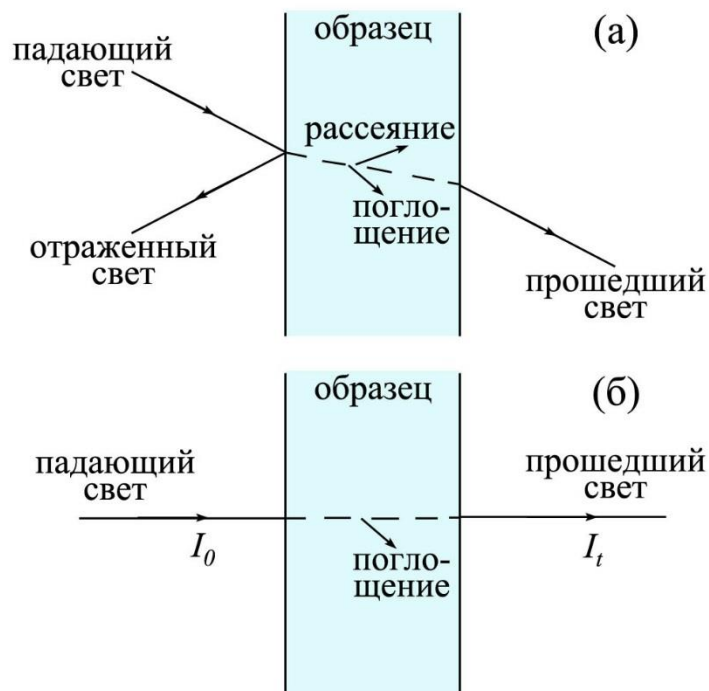


Рисунок 2.1 – Схема прохождения света через образец

По мере распространения световой волны внутри вещества ее интенсивность постепенно уменьшается, что определяется поглощением (абсорбцией) света в веществе. Поглощение света связано с преобразованием

энергии электромагнитного поля падающей световой волны в другие виды энергии при взаимодействии с атомами и молекулами вещества.

Способность вещества поглощать или пропускать свет характеризуется коэффициентами поглощения и пропускания, соответственно. Коэффициент поглощения зависит от частоты или длины волны падающего (поглощаемого) света, т.е. свет с разной длиной волны поглощается веществом по-разному. Эта зависимость и называется спектром поглощения вещества. Если построить график зависимости коэффициента поглощения от длины волны  $\alpha=f(\lambda)$  для какого-либо вещества, то он будет иметь вид кривой с рядом максимумов, соответствующих полосам поглощения на разных длинах волн (рисунок 2.2).

Большинство диэлектриков являются прозрачными, т.е. они слабо поглощают свет в видимом диапазоне спектра. Например, стекло толщиной 2 мм поглощает не более 5% проходящего через него света видимого диапазона, но сильно поглощает свет УФ и ИК диапазона (рисунок 2.2).

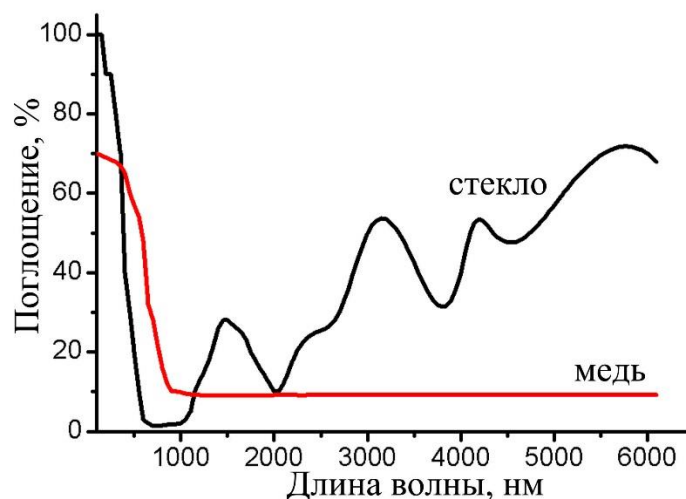


Рисунок 2.2 – Спектр поглощения различных материалов

Металлы отличаются высоким коэффициентом поглощения и в видимом диапазоне спектра непрозрачны. Это обусловлено большой концентрацией электронов в них, которые и являются основными поглотителями энергии падающего излучения. Полное поглощение света в металлах проходит уже в тонком приповерхностном слое толщиной до 1 мкм. Поскольку поглощение определяется расстоянием, которое свет проходит в веществе, то, несмотря на высокий коэффициент поглощения, тонкие пленки металлов и полупроводников толщиной десятки и сотни нанометров будут прозрачны в видимом диапазоне света.

Когда свет взаимодействует со свободными электронами в металле, положение электронов по отношению к положению ионов кристаллической решетки начинает осциллировать. Кванты этих осцилляций называются плазмонами. Плазмонные колебания могут возникать на границах раздела металл-диэлектрик, в тонких металлических пленках и в

малых металлических частицах, что способствует сильному поглощению света в них.

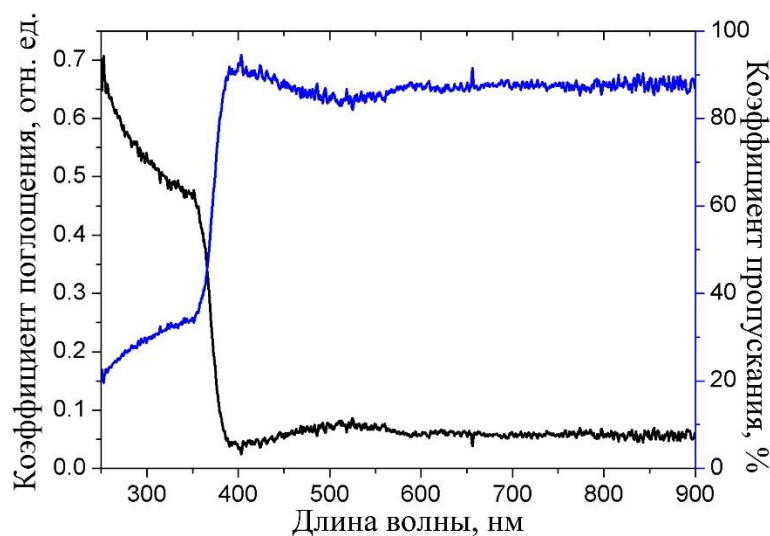


Рисунок 2.3 – Спектр оптического пропускания (синяя кривая) и поглощения (черная кривая) пленки n-ZnO:Al

Полупроводники, так же как и металлы, сильно поглощают свет, однако их спектры поглощения характеризуются более сложными зависимостями и определяются структурой энергетических зон и наличием примесей. На спектре прямозонных материалов всегда присутствует ступенька, называемая краем собственного поглощения, положение которой определяется шириной запрещенной зоны материала. Дополнительно могут наблюдаться полосы, соответствующие поглощению на примесях, образованию экситонов или фононов и др.

Например, тонкие полупроводниковые пленки ZnO имеют прозрачность выше 85% в видимой области спектра (рисунок 2.3) и резкий край основного поглощения на длинах волн 300–350 нм, соответствующий ширине запрещенной зоны ZnO около 3,4 эВ. Край поглощения смещается в сторону больших длин волн с увеличением концентрации легирования Al, что указывает на увеличение оптической ширины запрещенной зоны.

При введении внутрь тонкой пленки ZnO слоя наночастиц серебра в спектре поглощения материала появляется дополнительный пик, соответствующий резонансному (плазмонному) поглощению в серебряных частицах. Положение этого пика в спектре определяется не только размером наночастиц, но и расстоянием между ними (рисунок 2.4).

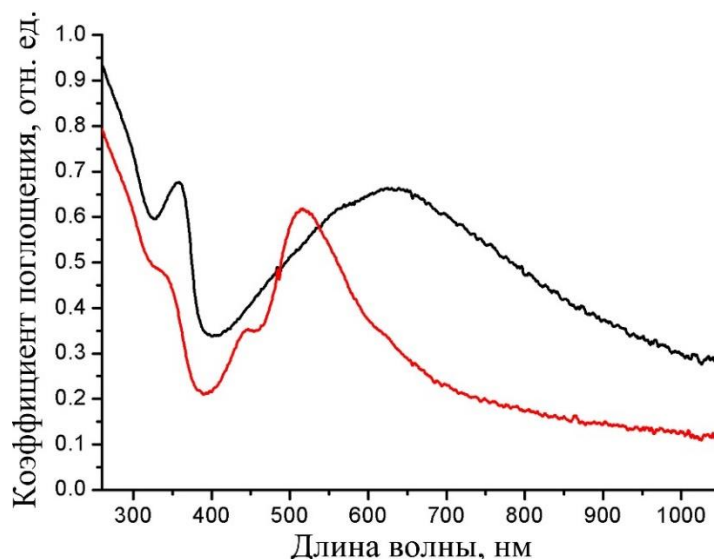


Рисунок 2.4 – Спектральная зависимость коэффициента поглощения пленки ZnO с наночастицами серебра диаметром 40–50 нм, расстояние между наночастицами составляет 130 нм (красная кривая) и 80 нм (черная кривая)

### Описание экспериментальной установки

Измерение интегрального коэффициента пропускания и поглощения образцов в видимой области спектра (380–780 нм) проводится с помощью спектрометрического комплекса на базе оптоволоконного спектрометра AvaSpec 2048 (или аналогичного по характеристикам). Свет в диапазоне от 200 до 1100 нм от источника света AvaLight-DH-S-BAL через оптоволоконно диаметром не менее 200 мкм падает на образец. Прошедший сквозь образец пучок регистрируется с помощью спектрометра. Учитывая поправки на фоновое излучение и спектр излучения лампы, на выходе программного обеспечения получают спектральные зависимости коэффициентов пропускания и поглощения исследуемого материала. Схема установки по измерению спектральной зависимости коэффициента пропускания образца приведена на рисунке 2.5.

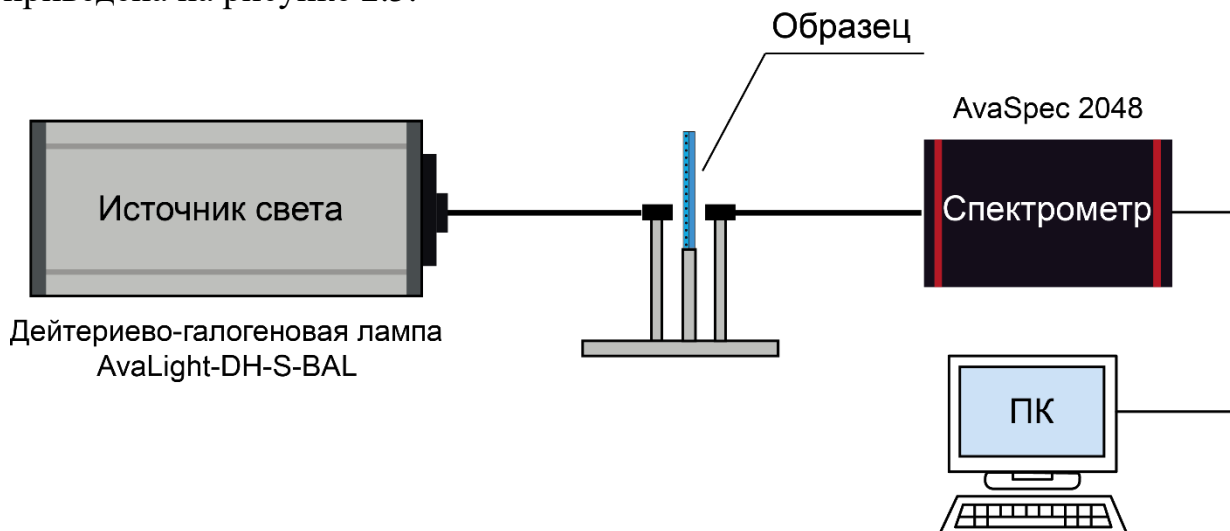


Рисунок 2.5 – Схема установки по измерению спектральной зависимости коэффициента пропускания образца

## Порядок выполнения работы

Для измерения коэффициента оптического пропускания и поглощения образца необходимо:

1. Собрать установку по измерению оптических характеристик образца: расположить на столе систему из источника света AvaLight-DH-S-BAL, держателя образцов, спектрометра AvaSpec 2048 и ПК с установленным программным обеспечением Avasoft.
2. Соединить источник света AvaLight-DH-S-BAL и держатель образцов оптоволоконном диаметром не менее 200 мкм.
3. Соединить держатель образцов и спектрометр AvaSpec 2048 оптоволоконном диаметром не менее 200 мкм.
4. Подключить спектрометр AvaSpec 2048 с помощью USB кабеля к ПК.
5. На ПК открыть программное обеспечение Avasoft.
6. Включить лампу AvaLight-DH-S-BAL.
7. Для начала измерений нажать кнопку «Start» на верхней панели инструментов.
8. Сохранить «темновое» значение интенсивности света без открытия затвора лампы (Кнопка «Save Dark Spectrum» на левой панели инструментов).
9. Открыть затвор лампы.
10. Проверить отсутствие «зашкала» по интенсивности при освещении лампой. При наблюдении «зашкала» отрегулировать положение оптоволоконных кабелей и времени накопления сигнала (Integration Time, Averaging).
11. Сохранить «референсное» значение интенсивности света в программе Avasoft (Кнопка «Save Reference Spectrum» на левой панели инструментов).
12. Установить образец в держатель.
13. Во вкладке «Т» (Transmittance) программного обеспечения Avasoft отобразится спектральная зависимость коэффициента пропускания. Во вкладке «А» (Absorbance) программного обеспечения Avasoft отобразится спектральная зависимость коэффициента поглощения образца.
14. Зарегистрировать прошедший через образец и поглощенный образцом световой поток и сохранить данные спектрального анализа в виде data file (во вкладке Spectrum 1 выбрать File → Export → Excel).
15. Выключить лампу AvaLight-DH-S-BAL.
16. Изъять образец из держателя.
17. В программе Excel или Origin построить спектральную зависимость коэффициента поглощения и пропускания, как представлено на рисунке 2.4.

## Требования к отчету

1. Отчет должен содержать краткую теоретическую справку об основных оптических свойствах материалов.
2. Должна быть сформулирована цель работы, представлены исходные данные и результаты измерения коэффициентов поглощения и пропускания полученной в предыдущей лабораторной работе тонкой поликристаллической пленки ZnO с наночастицами серебра.
3. В отчете необходимо построить измеренные спектры поглощения и пропускания. Определить край поглощения ZnO и длину волны пика плазмонного поглощения наночастиц серебра. Перестроить спектр поглощения  $\alpha(\lambda)$  в график зависимости  $(\alpha h\nu)^2$  от  $h\nu$  и линейной аппроксимацией кривой до пересечения с осью  $h\nu$  найти ширину запрещенной зоны  $E_g$  полученной пленки ZnO.
4. Должны быть сделаны выводы о положении края межзонного поглощения пленки ZnO, а также о положении пика плазмонного поглощения, соответствующего наночастицам серебра.

## Контрольные вопросы

1. Дайте определение коэффициента поглощения.
2. Дайте определение коэффициента пропускания.
3. Чему равна сумма коэффициентов поглощения и пропускания образца?
4. Как изменяется спектр поглощения пленки ZnO с серебряными наночастицами при изменении размера наночастиц?

## Рекомендуемая литература

1. А.И. Андреев, С.В. Мухин, В.В. Некрасов, В.А. Никитенко, А.В. Пауткина, Модульная многофункциональная оптоволоконная спектрометрическая система, учебное пособие, Москва, 2011
2. Д.В. Сивухин. Общий курс физики. Оптика. т. IV, М.: наука, 1980
3. Т.А. Вартамян, Е.В. Ващенко. Введение в наноплазмонику, учебное пособие, Санкт-Петербург, 2012

### Лабораторная работа № 3. Экспериментальное исследование азота и двуокиси углерода методом высокоразрешающей рамановской спектроскопии

Цель работы: изучение явления комбинационного рассеяния света и освоение метода рамановской спектроскопии газов.

Задача: исследование рамановских спектров изотопов азота ( $N_2$ ) и двуокиси углерода ( $CO_2$ ).

#### Краткая теоретическая справка

Рамановская спектроскопия относится к методам колебательной спектроскопии и основана на эффекте рассеяния падающего на образец монохроматического света молекулами вещества. Рассеяние происходит на частотах, соответствующих внутреннему строению молекул. Данное явление, которое было предсказано А. Смекалем в 1923 г. и обнаружено Ч. Раманом в 1930 г., называется комбинационным рассеянием света (в западной литературе – рамановским рассеянием) или эффектом Рамана. Интенсивность рассеяния прямо пропорционально зависит от концентрации молекул данного типа, с помощью чего проводится анализ химического и фазового состава образцов.

Рамановское рассеяние представляет собой двухфотонный процесс (рисунок 3.1), в котором падающий фотон  $h\nu_0$  поглощается молекулой, которая возбуждается до виртуального состояния и испускает рассеянный фотон.

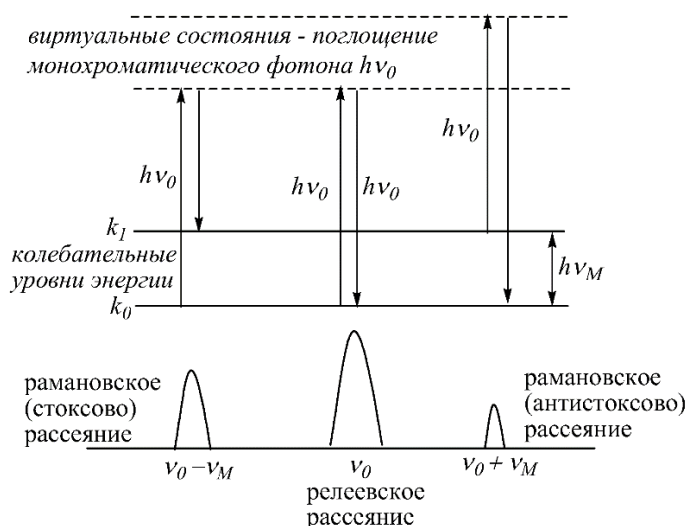


Рисунок 3.1 – Схема уровней энергии и переходов, отвечающих процессам неупругого (рамановского) и упругого (рэлеевского) рассеяния света, внизу – соответствующий им спектр

Процесс начинается с основного состояния, в связи с чем энергия рассеянного фотона меньше, чем энергия падающего фотона. Разность энергий связана с колебательной (колебание ядер относительно своего



положения равновесия), вращательной (колебание ядер относительно движения молекулы, т.е. вращение молекулы как целого) или электронной (движение электронов вокруг ядер) энергией молекулы. Излучение рассеянного фотона, обладающего меньшей энергией, называется стоксовым излучением, излучение рассеянного фотона большей энергии – антистоксовым. Случай антистоксового излучения подразумевает то что до рассеяния молекула находилась в возбужденном состоянии, поэтому пиковая интенсивность антистоксового сигнала ниже пиковой интенсивности стоксового сигнала. Упругое рассеяние света без изменения энергии фотона, при котором электрон возвращается на начальный энергетический уровень, называется рэлеевским.

В получаемом спектре за «ноль» принимают частоту рэлеевского рассеяния, то есть частоту падающего света (например, излучения лазерного источника), а частоту рамановской линии получают вычитанием частоты стоксовой (антистоксовой) линии из частоты рэлеевского излучения. Полученное значение является волновым числом и выражается в обратных сантиметрах ( $\text{см}^{-1}$ ). Поскольку спектры рамановского рассеяния света очень чувствительны к природе химических связей в материалах, то каждое вещество обладает своим собственным спектром рамановского рассеяния. Например, на рисунке 3.2 представлен спектр рамановского рассеяния для образца газа  $^{12}\text{CO}_2$ .

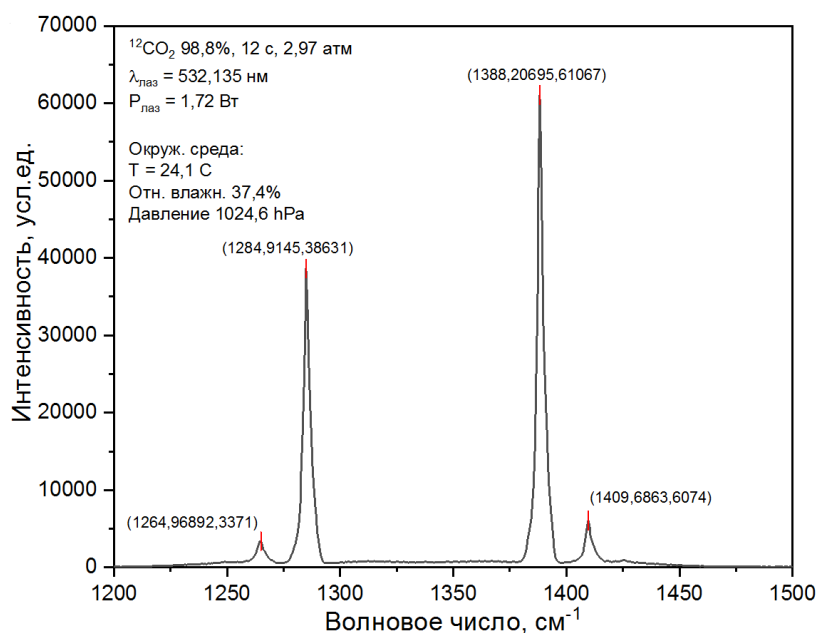


Рисунок 3.2 – Рамановский спектр образца газа  $^{12}\text{CO}_2$

### Описание экспериментальной установки

В качестве экспериментальной установки выступает многофункциональный рамановский газоанализатор (МРГ), схема которого приведена на рисунке 3.3. Принцип работы МРГ основан на рамановской спектроскопии – образец облучается интенсивным лазерным излучением,

после чего рассеянное рамановское излучение анализируется при помощи спектрометра. В итоге строится рамановский спектр, на котором наблюдаются характерные интенсивные полосы исследуемого вещества.

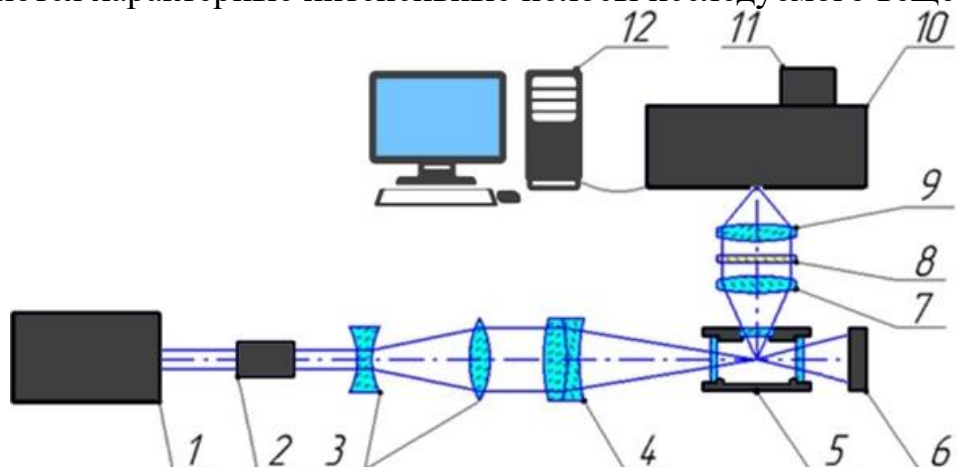


Рисунок 3.3 – Схема многофункционального рамановского газоанализатора:  
 1 – Nd:YAG лазер; 2 – изолятор Фарадея, 3 – расширитель пучка, 4 – фокусирующий объектив, 5 – газовая кювета, 6 – поглотитель лазерного излучения, 7 – собирающий объектив, 8 – edge-фильтр, 9 – фокусирующий объектив, 10 – монохроматор, 11 – ПЗС камера, 12 – ПК

В качестве источника возбуждения используется твердотельный лазер с непрерывной диодной накачкой (MSL-R-532, CNI-Lasers), излучающий ~5 Вт линейно поляризованного излучения на длине волны 532,123 нм. Для защиты источника излучения от обратно рассеянного света на выходе из лазера установлен изолятор Фарадея. Возбуждающее излучение проходит телескопическую систему, состоящую из расширителя пучка Vega×7 (Edmund Optics) и специально разработанной линзы, осуществляющей фокусировку в газовую кювету. Измеренный методом оптического ножа размер пятна в фокусе составил менее 10 мкм с пиковой интенсивностью лазерного излучения около 10 МВт/см<sup>2</sup>.

Рассеянное рамановское излучение собирается с помощью ахроматической дублетной линзы ( $f = 55,9$  мм), после чего осуществляется фильтрация рэлеевского рассеянного света с помощью пары фильтров (излучение на длине волны 532 нм уменьшается на 10–12 порядков). Еще одна ахроматическая дублетная линза ( $f = 80,6$  мм) используется для проекции рамановского излучения на входную щель спектрометра.

Спектрометр разработан по схеме Черни-Тернера и имеет дифракционную решетку с разрешением 1800 штрихов на мм и длиной волны блеска 500 нм. Для регистрации спектров используется камера (Hamamatsu) с КМОП-матрицей разрешением 2048×122 пикселей (размер одного пикселя 12×12 мкм), которая охлаждается элементом Пельтье до –40 С. Время экспозиции можно варьировать от 10 мкс до 10 мин. Спектральный диапазон одного прохода устройства составляет 35 нм (0,017 нм на пиксель), что варьируется в пределах 530–635 нм.

## Порядок выполнения работы

1. Запустить программное приложение многофункционального рамановского газоанализатора (ПО МРГ), нажав два раза на соответствующий значок на рабочем столе левой кнопкой мыши.
2. После запуска ПО МРГ дождаться зеленой индикации составных частей МРГ в поле «Оборудование», параметров оборудования в поле «Параметры» и параметров среды в поле «Среда» основного окна ПО МРГ. МРГ переходит в режим ожидания, когда индикатор «МРГ готов к измерению» становится зеленым, а кнопки «Калибровка», «Измерения» становятся активными.
3. Произвести откачку воздуха (газа) из кюветы.
4. Подключить баллон с исследуемой газовой смесью к газовому посту к штуцеру «Вход» и заполнить кювету.
5. В основном окне ПО МРГ нажать на кнопку «Измерения» и в открывшемся окне измерений отметить составляющие измеряемой газовой смеси.
6. Установить концентрацию или, если концентрация не известна, время экспозиции для каждой из составляющих измеряемой газовой смеси.
7. Ввести наименование и описание анализируемого образца в полях «Имя образца» и «Примечание» соответственно.
8. Запустить измерения, однократно нажав на кнопку запуска измерений.
9. После того, как измерение завершится (появится сообщение «Измерение завершено»), перевести ПО МРГ в режим исследовательского стенда (ИС) нажатием на соответствующую кнопку в строке с исследованным компонентом. На экране должен появиться спектр рамановского рассеяния исследуемого газа.
10. Сохранить результаты измерений путем нажатия на кнопку сохранения протокола измерений.
11. Отключить газовый баллон с образцом газа.
12. Произвести откачку остатков газовой смеси из кюветы.
13. Закрыть окно «Измерения», нажав на красный крест в правом верхнем углу окна.

## Требования к отчету

1. Отчет должен содержать краткую теоретическую справку о методе рамановской спектроскопии материалов.
2. Должна быть сформулирована цель работы, представлены исходные данные и результаты измерения спектров образцов газа  $^{12}\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ .
3. В рамках отчета необходимо вычислить частоту и энергию колебаний молекул исследуемого вещества. Для проанализированных образцов определите энергетическую величину возбуждения колебаний

составляющих их молекул, соответствующих наиболее интенсивной линии в стоксовской области спектра комбинационного рассеяния.

4. Должны быть сделаны выводы об особенностях спектров рамановского рассеяния исследуемых газов.

### **Контрольные вопросы**

1. Какой физический принцип лежит в основе рамановской спектроскопии?

2. Опишите механизм возникновения стоксовой компоненты комбинационного рассеяния.

3. Опишите механизм возникновения антистоксовой компоненты комбинационного рассеяния.

4. Назовите основные области, в которых применяется рамановская спектроскопия.

### **Рекомендуемая литература**

1. Новикова В.А., Варжель С.В. Рассеяние света и его применение в волоконной оптике – СПб: Университет ИТМО, 2019. – 39 с.

2. А.В. Васильев. Введение в спектроскопию. Лекции проф. А.В. Васильева – СПб: СПбГУ, 2018.

3. Стенсел Дж. М. Спектроскопия комбинационного рассеяния в катализе – М.: Мир, 1994. – 254 с.

4. Зондовая нанолaborатория "ИНТЕГРА Спектра". Спектроскопия комбинационного рассеяния, учебно-методическое пособие – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014 – 31 с.

## **Лабораторная работа № 4. Нанесение проводящих покрытий методом магнетронного напыления**

Цель работы: познакомиться с методом вакуумного магнетронного напыления, принципом работы установки напыления и ее внутрикамерной оснасткой.

Задача: методом магнетронного напыления получить тонкую проводящую пленку золота на поверхности образца.

### **Краткая теоретическая справка**

Магнетронное распыление – это метод нанесения тонких плёнок материалов на подложку. В основе метода лежит катодное распыление мишени в плазме магнетронного разряда. Мишень является источником распыляемого материала и выполняет функцию катода. В результате столкновения электронов с молекулами инертного газа (аргона) в камере над поверхностью катода образуется плазма. Положительные ионы аргона, образующиеся в плазме, ускоряются в направлении катода – мишени и бомбардируют его поверхность, выбивая из неё частицы материала. Выбитые с поверхности мишени частицы осаждаются на поверхности подложки.

Одним из применений магнетронного распыления является нанесение проводящих покрытий для исследования диэлектрических образцов методом электронной микроскопии.

### **Описание экспериментальной установки**

Напылительная установка с роторной откачкой Q150R (Quorum Technologies Ltd., Англия) предназначена для напыления тонких слоев углерода, серебра, золота или платины на образцы в условиях среднего и высокого вакуума (рисунок 4.1). В основе установки используется низкотемпературный магнетрон, оптимизированный для невысокого уровня вакуума, создаваемого роторным насосом (скорость откачки 5 м<sup>3</sup>/ч). Встроенный измеритель толщины напыления, который представляет собой кварцевые весы, обеспечивает контроль над процессом напыления.

Испарение мишени происходит короткими управляемыми импульсами, что защищает образец от нагрева и повреждения. Импульсное испарение также значительно снижает количество осколков мишени (включая большие фрагменты), возникающих при традиционном «мгновенном» испарении. Программы испарения различных материалов занесены в базу типовых программ напыления.



Рисунок 4.1 – Фотография напылительной установки Q150R

Сменные вставки позволяют конфигурировать прибор для магнетронного распыления металлов или испарения углерода. Прибор автоматически определяет тип вставки при ее смене. В качестве мишени для напыления Ag, Pd, Au/Pd, Pt, Pt/Pd и Cu используются диски диаметром 57 мм, в качестве источника углерода используется углеродный шнур.

Для закрепления образца в камере установки используются вращающиеся столики диаметром от 10 мм до 50 мм, на которых можно разместить от 1 до 6 образцов.

### **Порядок выполнения работы**

Для нанесения на образец проводящего покрытия из золота необходимо:

1. Надеть латексные перчатки.
2. Нажать на верхнюю крышку, чтобы освободить защелку.
3. Поднять верхнюю крышку и зафиксировать ее в ее стопор.
4. Отвернуть два фиксирующих винта, чтобы освободить уже установленную вставку и убрать ее.
5. Подготовить головку для магнетронного распыления к установке.
6. Проверить O-образное уплотнительное кольцо крышки на предмет загрязнений или повреждений.
7. Для установки золотой мишени необходимо:
  - a. Отвинтить зажимное кольцо мишени.

- b. Поместить новую мишень по центру держателя.
- c. Завинтить зажимное кольцо обратно.
8. Закрепить головку в данном положении, повернув фиксирующие винты в тех пор, пока их фланцы не накроют ее.
9. Подключить коннектор.
10. Создать новый профиль, нажав кнопку «Создать» на дисплее.
11. Выбрать из списка профиль «Controlled Pulse Cord».
12. Сохранить программу под новым названием.
13. Задать необходимую толщину напыления (1–20 нм) и величину импульсного тока (54 А). Остальные параметры система подберет автоматически. Нажать кнопку «ОК».
14. После завершения программы напустить воздух в камеру установки и вытащить образец.
15. Выключить установку.

### **Требования к отчету**

1. Отчет должен содержать краткую теоретическую справку о методе магнетронного напыления тонких проводящих покрытий.
2. Должна быть сформулирована цель работы, представлены исходные данные, а также описаны результаты магнетронного напыления тонкой золотой пленки на исследуемый образец.
3. В отчете должно быть проведено вычисление скорости напыления пленок, а также удельного поверхностного сопротивления пленки. Для этого необходимо зафиксировать по показаниям на экране установки точное значение толщины нанесенного покрытия, затем измерить сопротивление, записав расстояние между контактами.

### **Контрольные вопросы**

1. Опишите основные принципы магнетронного распыления.
2. Каковы преимущества магнетронного распыления?
3. Типы получаемых пленок при магнетронном распылении.

### **Рекомендуемая литература**

1. Данилин Б.С., Сырнин В.К. Магнетронные распылительные системы. М.: «Радио и связь», 1982.
2. Холланд Л., «Нанесение тонких пленок в вакууме». Госэнергоиздат, 1963.
3. Кузьмичев А. Магнетронные распылительные системы. Книга 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. М.:Аверс, 2008. – 244 с.

## Лабораторная работа № 5. Исследование методом растровой электронной микроскопии поверхности эпитаксиальных пленок

Цель работы: изучение принципов работы растрового электронного микроскопа (РЭМ).

Задача: исследование методом РЭМ топологии поверхности и кристаллического строения образца широкозонного полупроводникового материала.

### Краткая теоретическая справка

В 1931 году немецкими учеными М. Кноллем и Э. Руска был создан первый просвечивающий электронный микроскоп, изображение объекта в котором формировалось в результате взаимодействия с пучком электронов. Чуть позже была предложена идея сканирующего микроскопа, в котором по аналогии с телевизионными системами изображение объекта формировалось бы последовательно по точкам. Так, в 1942 году русский инженер В. К. Зворыкин разработал конструкцию сканирующего (растрового) электронного микроскопа (СЭМ или РЭМ), каждая точка образца в котором последовательно облучается сфокусированным электронным пучком. Однако широкое практическое применение РЭМ получил лишь в 70-е годы, когда стало возможным создать надежный прибор с достаточным для использования в науке и технике разрешением.



Рисунок 5.1 – Схема образования вторичных сигналов при взаимодействии электронов зонда с веществом мишени

При соударении пучка электронов с материалом образца происходят различные процессы (рисунок 5.1) – электроны отражаются, возникают вторичные и оже-электроны, рентгеновское излучение, люминесценция и пр. Часть этих процессов относится к явлениям упругого рассеяния, происходящим без потерь энергии электронов, но с изменением их траекторий. Остальные являются следствием неупругого рассеяния, сопровождающегося передачей энергии электронов ядрам атомов и электронам материала образца. Интенсивность тех или иных процессов будет



зависеть от физических свойств поверхности образца и может меняться от точки к точке. Все эти ответные сигналы могут быть использованы для построения изображения образца и получения информации о его свойствах.

### Описание экспериментальной установки

На рисунке 5.2 приведена схема основных узлов РЭМ. Электроны, выходящие из источника (электронной пушки), фокусируются в узкий направленный пучок при помощи конденсорной системы. Далее система управляющих электродов и электромагнитов перемещает пучок по поверхности образца по траектории, образующей растр. Для того чтобы электронный пучок не рассеивался и не поглощался воздухом, в камере микроскопа поддерживается вакуум на уровне  $10^{-5}$  тор или лучше.

Сигнал, возникающий при взаимодействии пучка электронов с поверхностью образца, регистрируется датчиками – детекторами электронов, и далее на его основе формируется изображение образца на экране монитора. Отраженные и вторичные электроны несут информацию о топологии поверхности образца, о дефектах в нем, границах зерен, порах, неоднородностях состава и др. Характеристическое рентгеновское излучение содержит данные об элементном составе образца.

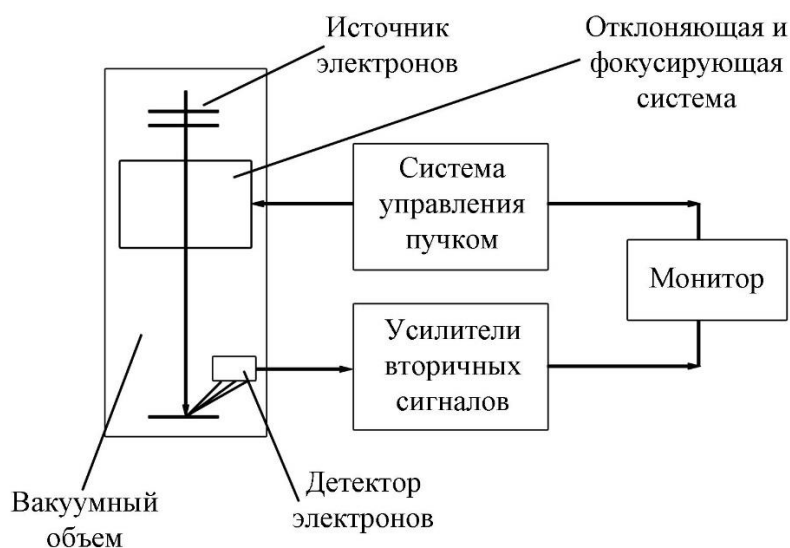


Рисунок 5.2 – Упрощенная схема, иллюстрирующая работу РЭМ

Разрешение, достигаемое в РЭМ, определяется точностью перемещения электронного зонда по поверхности образца, а также размером самого зонда. Кроме того, на него оказывает влияние объем взаимодействия электронного пучка с образцом, т.е. объем материала образца, возбуждаемого электронами. Поэтому для достижения хорошего разрешения необходимо подобрать такую силу тока электронного пучка, которая обеспечит получение достаточной интенсивности вторичных сигналов при минимально возможном диаметре электронного пучка и области взаимодействия с образцом.

Электронная пушка состоит из источника электронов (катод из вольфрама или гексаборида лантана  $LaB_6$ ), модулятора (цилиндра Венельта) и анода (рисунок 5.3). Увеличение тока электронного пучка происходит путем повышения ускоряющего напряжения, при этом длина волны электронов уменьшается. К модулятору прикладывается отрицательный потенциал в несколько сотен вольт, что позволяет сфокусировать электронный пучок до диаметра 25–100 мкм с расходимостью  $(3–10) \times 10^{-3}$  рад. Далее при помощи конденсорной системы размеры электронного пучка уменьшаются до величины 50 Å–1 мкм. Финальный размер пучка формируется объективной линзой, и его минимальный диаметр прямо пропорционален силе тока и обратно пропорционален расходимости (апертуре) электронного пучка. Помимо увеличения диаметра пучка и области генерации вторичных сигналов, увеличение силы тока приводит также к росту абберации линз.

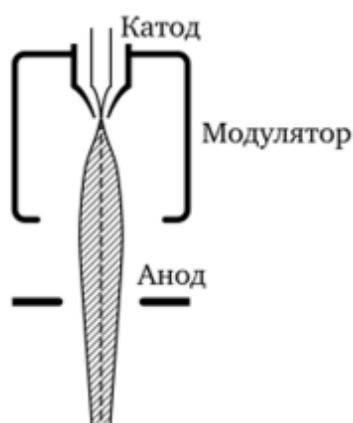


Рисунок 5.3 – Схема устройства электронной пушки

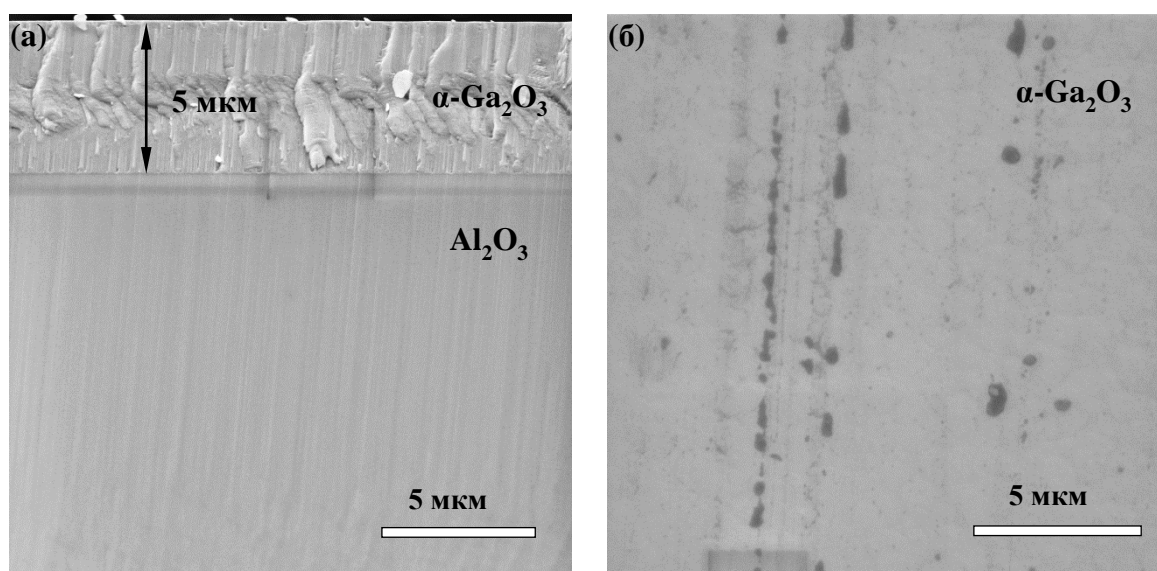
Для получения диаметра электронного пучка в 100 Å необходимо устанавливать очень малый ток  $\sim 0,01$  нА. В таком случае максимально достижимый ток вторичных электронов составит не более 0,01 нА, что является очень слабым для регистрации сигналом и технически сложной задачей.

Морфологический анализ и исследование микрорельефа поверхности образцов будет проводиться с помощью растрового электронного микроскопа MIRA 3 TESCAN (Чехия). Микроскоп снабжен системой компьютерного контроля сканирования электронным пучком и цифровой регистрацией сигналов и изображения.

### Порядок выполнения работы

1. Подготовьте образец к установке в камеру микроскопа. Образец должен быть тщательно обезжирен и с помощью проводящего фиксатора закреплен на столике микроскопа.
2. Открыть клапан.
3. Зайти на ПК в профиль «Студент».

4. Проверить систему на ошибки.
5. Нажать кнопку «Напуск» на правой панели.
6. Надеть перчатки.
7. Продуть образцы пистолетом со сжатым воздухом.
8. Открыть камеру микроскопа.
9. Вставить столик с образцами.
10. Придерживая дверцу камеры микроскопа нажать кнопку «Откачка» на правой панели.
11. Включить зонд, нажав соответствующую кнопку на правой панели.
12. Выбрать режим работы, соответствующий требованиям образца, на центральной панели.
13. Отъюстировать электронно-оптическую систему микроскопа, добившись наиболее резкого и сфокусированного изображения поверхности при максимально возможном увеличении.
14. Выбрать интересующий фрагмент исследуемого образца. Для того чтобы сделать снимок необходимо зайти в окно «Параметры изображения РЭМ», выключить «Усреднение» и включить «Аккумуляция линий». Затем нажать кнопку «Снимок».
15. Сохраните изображения при различных скоростях сканирования.
16. После окончания работы необходимо вывести столик в исходное положение. Для этого необходимо зайти в панель «Управление столиком», нажать «В исходное».
17. В правой части экрана нажать кнопку «Выключить зонд».
18. Перевести программу в режим ожидания.



5.4 – Типичные РЭМ изображения гетероструктуры. (а) поперечное сечение, (б) поверхность образца

### **Требования к отчету**

1. Отчет должен содержать краткую теоретическую справку о методе растровой электронной микроскопии.
2. Должна быть сформулирована цель работы, представлены исходные данные и результаты исследований образца методом РЭМ.
3. В рамках отчёта необходимо определить толщину пленки, шероховатость поверхности, определить средние размеры объектов на поверхности подложки.
4. Должны быть сделаны выводы об особенностях топологии поверхности и строении исследуемого образца.

### **Контрольные вопросы**

1. Назовите виды взаимодействия ускоренных электронов с твердым телом.
2. Отличия упругого и неупругого рассеяния.
3. Перечислите наиболее важные области применения РЭМ.
4. В чем принципиальное отличие просвечивающего электронного микроскопа от растрового?
5. Как формируется топографический контраст в РЭМ?
6. Как сделать фотографию исследуемой зоны образца?

### **Рекомендуемая литература**

1. Рыков С. А. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов и наноструктур. – СПб.: Наука, 2001.
2. Власов А. И., Елсуков К. А., Панфилов Ю. В. Методы микроскопии. М. : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. – 280 с. (Библиотека «Наноинженерия» : в 17 кн. Кн. 1).
3. Л. Энгель, Г. Клингель. Растровая электронная микроскопия. – Справочник. – М.: «Металлургия», 1986, 200 с.

## Лабораторная работа № 6. Определение ориентации и кристаллического качества монокристаллов $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Si}$ , $\text{Ga}_2\text{O}_3$ методом рентгеновской дифрактометрии

**Цель работы:** изучение основ теории дифракции рентгеновских лучей кристаллом, ознакомление студентов с конструкцией и принципом работы рентгеновского дифрактометра ДРОН-8.

**Задача:** определение ориентации и кристаллического качества монокристаллов  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Si}$  методом рентгеновской дифрактометрии.

### Краткая теоретическая справка

К рентгеновскому излучению обычно относят электромагнитные лучи, длина волны которых находится в диапазоне от  $10^{-3}$  до 100 нм. Поскольку длина волны рентгеновских лучей сопоставима с размерами атомов и расстоянием между атомами в кристаллах, то с их помощью можно наблюдать явление дифракции на периодической структуре – кристаллической решетке.

Дифракция рентгеновских лучей на кристалле заключается в отражении рентгеновского излучения от атомных плоскостей исследуемого материала. Когда монохроматическое рентгеновское излучение с длиной волны  $\lambda$  падает под углом скольжения  $\theta$  на систему параллельных плоскостей ( $hkl$ ), отстоящих друг от друга на расстоянии  $d_{(hkl)}$ , то образуются когерентные отраженные волны (рисунок 6.1). Если разность хода волн, отраженных на соседних атомных плоскостях, равна целому числу длин волн, то отраженные волны будут дифрагировать. Данное условие дифракции определяется уравнением Вульфа-Бреггов:

$$n \lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta, \quad (6.1)$$

где  $n$  – целое число.

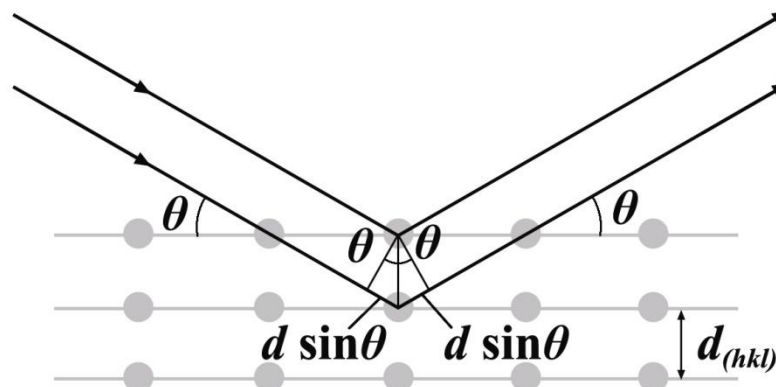


Рисунок 6.1 – Схема дифракции рентгеновских лучей на атомных плоскостях

Межплоскостное расстояние  $d_{(hkl)}$  – это фиксированная величина, поэтому, исходя из условия Вульфа-Бреггов, для получения пиков дифракционного отражения от кристалла необходимо изменять либо длину

волны падающего излучения  $\lambda$ , либо наклон атомных плоскостей кристалла по отношению к падающему пучку. На практике обычно используется монохроматическое излучение с фиксированной длиной волны  $\lambda$  и переменный в широком диапазоне угол скольжения  $\theta$ .

Для измерения спектров дифракции – зависимости интенсивности дифракции рентгеновского излучения от угла рассеяния - используется рентгеновский дифрактометр. Он позволяет проводить структурный анализ различных материалов – неорганических и органических кристаллов с регулярной, строго упорядоченной структурой, определять ориентацию, а также фазовый состав исследуемого образца.

### Описание экспериментальной установки

В лабораторной работе будет использован рентгеновский дифрактометр общего назначения ДРОН-8 (ИЦ «Буревестник», Россия), внешний вид которого представлен на рисунке 6.2. Стойка дифрактометра оснащена корпусом с радиационной защитой от прямого и отраженного рентгеновского излучения.



Рисунок 6.2 - Дифрактометр рентгеновский ДРОН-8

Внутри стойки дифрактометра располагаются (рисунок 6.3): источник рентгеновского излучения – рентгеновская трубка с высоковольтным источником питания, гониометр (позиция 1) и его блок управления,

держатель образца с вращением (позиция 2), сцинтилляционный детектор - блок регистрации и сбора данных (позиция 3). Рентгеновская трубка оснащена защитным кожухом (позиция 4) и электромеханической заслонкой.

В дифрактометре ДРОН-8 используется характеристическое рентгеновское К-излучение, источником которого является рентгеновская трубка с медным анодом. Длины волн и потенциалы возбуждения для используемого излучения приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1. Длины волн и потенциал возбуждения для излучения рентгеновской трубки на основе медного анода

Материал анода (ат. №)	V <sub>возб</sub> , кВ	Тип излучения	$\lambda$ , Å	$\lambda_{\text{Каср.}}$ , Å
Cu (29)	8,86	$\alpha 1$	1,54051	1,54178
		$\alpha 2$	1,54433	
		$\beta$	1,39217	

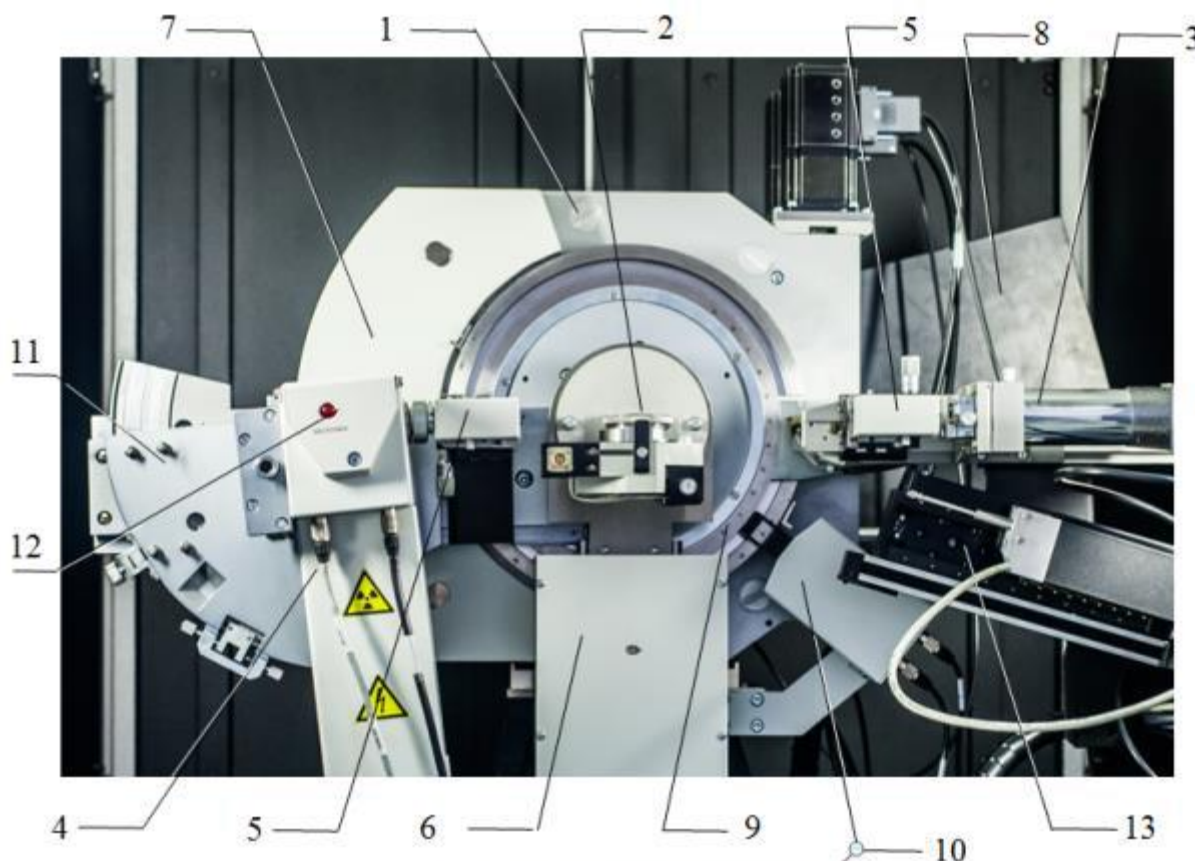


Рисунок 6.3 – Стойка дифрактометрическая: 1 – вертикальный гониометр; 2 – держатель образца с вращением; 3 – кронштейн с блоком детектирования; 4 – кожух рентгеновской трубки с электромагнитной заслонкой; 5 – целевые устройства; 6 – механизм перемещения образца; 7 – противовес детектора; 8 – противовес рентгеновской трубки; 9 – шкалы угловых перемещений  $\theta F$  и  $\theta D$ ; 10 – блоки концевых выключателей; 11 – механизм перемещения кожуха рентгеновской трубки; 12 – индикация состояния заслонки; 13 – автоматическая каретка с контактным датчиком положения

Блоки щелевых устройств на первичном и на дифрагированном пучках (позиция 5) необходимы для формирования пучков, ограничения их размеров и снижения расходимости.

Расходимость первичного и дифрагированного пучков рентгеновских лучей ограничивают системой диафрагм (щелей) в экваториальном и аксиальном направлениях. Экваториальная расходимость пучка ограничивается шириной диафрагм 2 и 6 (рисунок 6.4), аксиальная – высотой диафрагмы 1, а также щелями Соллера 3. Угловое разрешение системы определяется шириной приемной щели 4 перед детектором. В щелевое устройство дифрагированного пучка также устанавливается селективно-поглощающий  $\beta$ -фильтр 5, использование которого обязательно в отсутствие монохроматора.

Размеры щелей выбираются исходя из задач исследования и характеристик образца. Щели на первичном пучке определяют площадь освещаемой поверхности образца, что зависит от анизотропии свойств и количества образца. Щели на дифрагированном пучке выбираются в соответствии с требованиями к пространственному разрешению при измерении рентгенограммы, т.е. что определяется минимальной полушириной дифракционных линий при их достаточной интенсивности.

Для калибровки оси гониометра и для автоматической юстировки плоскости образца относительно пучка предусмотрены программно-управляемые механизмы перемещения образца (позиция 6, рисунок 6.3) и каретка с контактным датчиком положения (позиция 13).

В основе конструкции дифрактометра ДРОН-8 используется вертикальный тета-тета гониометр, фокусировка которого производится по схеме Брегга-Брентано (рисунок 6.5). Фокус рентгеновской трубки  $F$  и приемная щель детектора  $D$  расположены на окружности гониометра радиуса  $R_r$ , в центре которой находится плоский образец  $P$ . Регистрация дифракционной картины, т.е. максимумов интенсивности для различных углов скольжения  $\theta$ , осуществляется при синхронном повороте детектора и рентгеновской трубки относительно главной оси гониометра  $O$  навстречу друг другу, при этом угловая скорость поворота детектора равна угловой скорости поворота рентгеновской трубки.

Расходящийся пучок рентгеновских лучей отражается от группы плоскостей с индексами  $(hkl)$ , параллельных плоскости образца  $P$ , и фокусируется на приемной щели детектора  $D$ . Фокус трубки  $F$ , плоскость образца  $P$  и приемная щель детектора  $D$  находятся на окружности фокусировки переменного радиуса  $r_\phi = R_r / 2 \sin \theta$ , и поэтому, если пренебречь отклонением плоской поверхности образца от окружности фокусировки, лучи, отраженные от разных точек образца, попадают в приемную щель детектора.



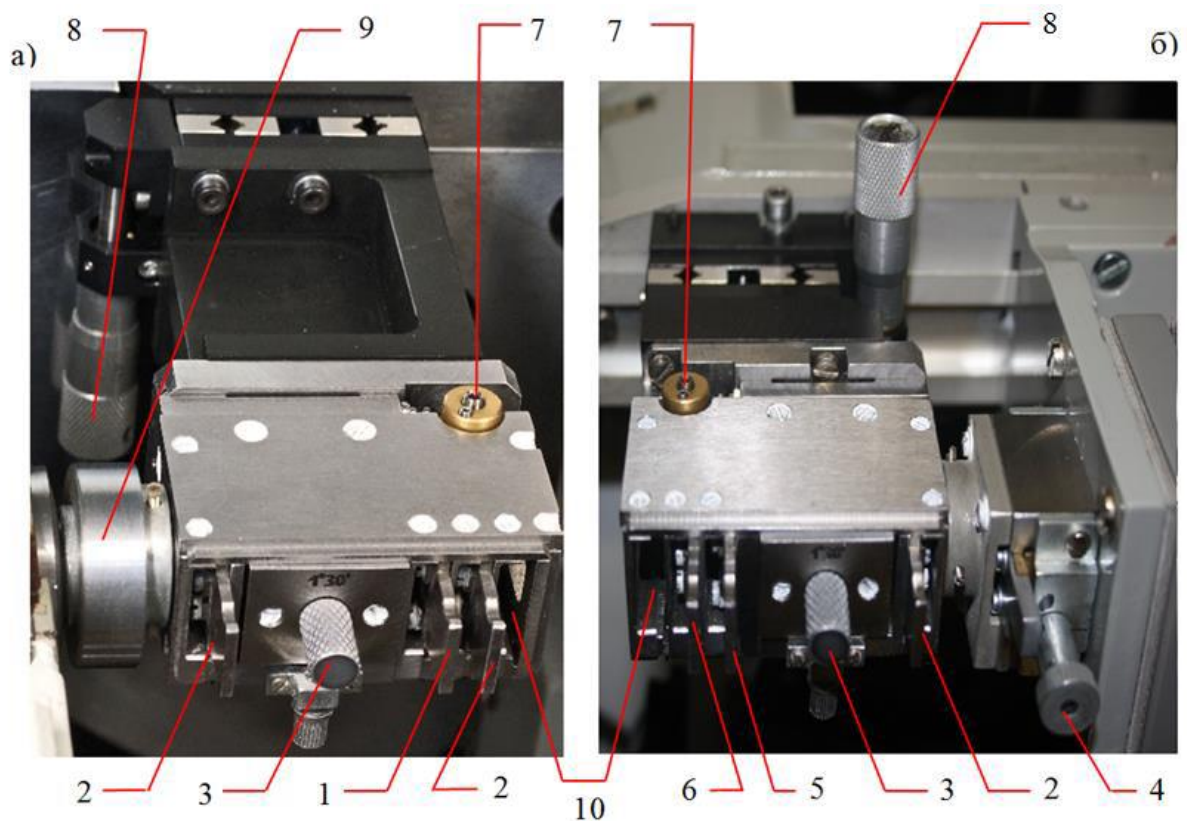
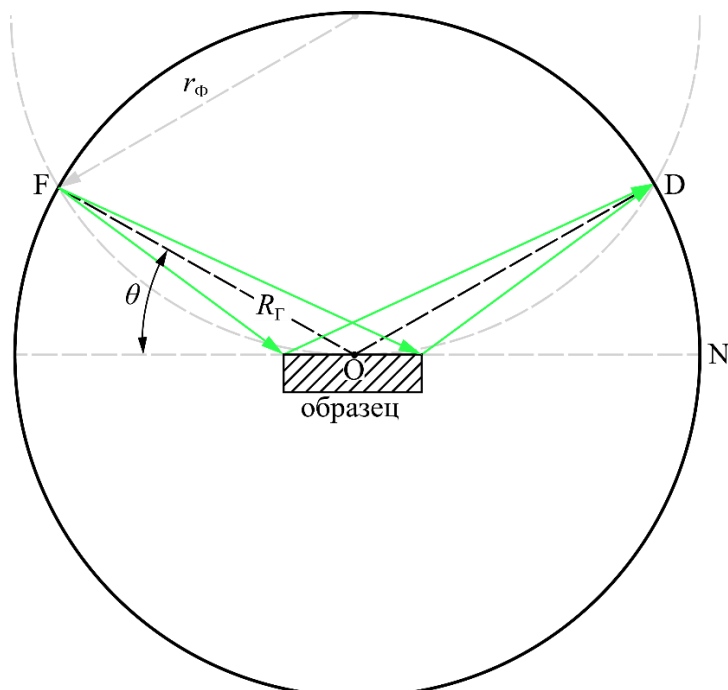


Рисунок 6.4 – Щелевые устройства: а) на первичном пучке; б) на дифрагированном пучке. 1 – аксиальные диафрагмы; 2 – экваториальные диафрагмы; 3 – щели Соллера; 4 – регулируемая аксиальная диафрагма; 5 – бета-фильтр; 6 – антирассеивающая экваториальная диафрагма; 7 – винты плавной юстировки поворота; 8 – регулировочные ручки линейной подвижки поперек пучка; 9 – пружинный переходник; 10 – дополнительные гнезда



Р – образец;  
 N – нулевая линия  
 гониометра;  
 O – центр окружности  
 гониометра;  
 $R_r$  – радиус гониометра;  
 F – фокус рентгеновской  
 трубки;  
 D – приёмная щель детектора;  
 $r_\phi$  – радиус окружности  
 фокусировки.

Рисунок 6.5 - Схема фокусировки по Бреггу-Брентано

Для контроля качества исследуемых монокристаллов будет использоваться метод измерения интенсивности дифрагированного образцом пучка при небольших отклонениях от точного брегговского положения. Получаемая кривая называется «кривая дифракционного отражения» (КДО) и является показателем кристаллического качества образца.

### **Порядок выполнения работы**

Измерение монокристаллического образца осуществляется в автоматическом режиме с выводом рентгенограммы на экран ПК.

Подготовка дифрактометра к исследованию образцов:

1. Включить ПК и запустить на выполнение программу управления и сбора данных Data Collection.

2. Провести инициализацию гониометра, т.е. установить рычаги трубки и детектора в нулевые положения по шкалам  $\theta F$  и  $\theta D$ . Для этого во вкладке «Позиционирование» окна «Управление прибором» в панели «Инициализация гониометра» запустить инициализацию нажатием кнопки «Настройки». В открывшемся окне «Инициализация гониометра» нажать кнопку «Инициализация».

3. Проверить выполнение команд управления приводами и работой заслонки кожуха рентгеновской трубки в меню «Управление прибором», вкладка «Позиционирование».

4. Включить высоковольтный источник питания, для этого: поставить переключатель СВ1 на задней панели высоковольтного источника питания слева в положение ON (ВКЛ);

повернуть переключатель ВИП (позиция 3 рисунок 6.6) на передней панели стойки питания и управления при этом переключатель должен подсветиться;

5. Установить значения анодного тока и высокого напряжения рентгеновской трубки, для этого во вкладке «ВИП» окна «Управление прибором» в активных полях «Напряжение» и «Ток» установить следующие значения: напряжение – 10 кВ, ток – 5 мА;

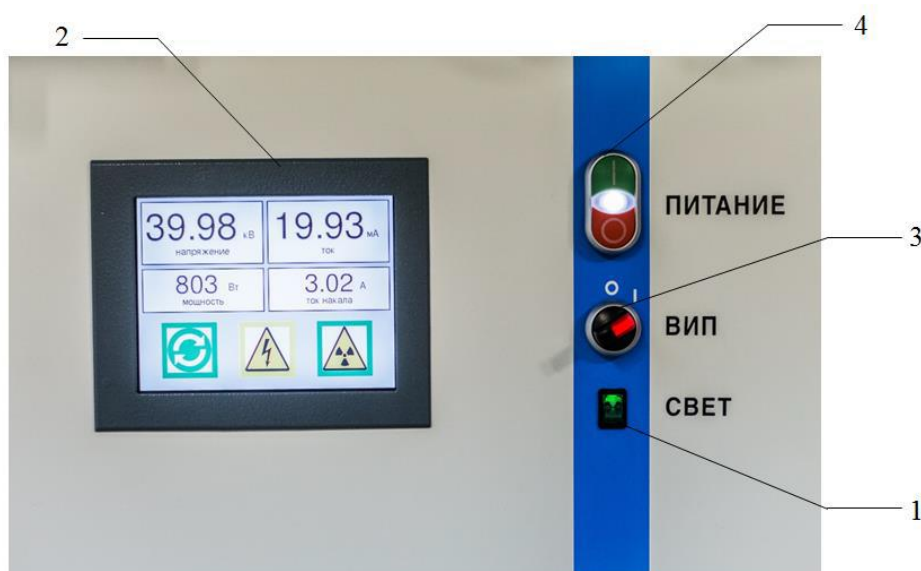


Рисунок 6.6 – Индикационный экран стойки питания и управления. 1 – световой переключатель; 2 – экран; 3 – переключатель подачи питания на ВИП; 4 – клавиши подачи питания аппарата

6. Проверить установку значений предельного тока нити накала и максимальной мощности рентгеновской трубки в соответствии с паспортом используемой рентгеновской трубки; после проверки нажать кнопку «Установить»;

7. Включить высоковольтный режим, нажав кнопку «Включить» во вкладке «ВИП» окна «Управление прибором». При этом кнопка «Включить» погаснет, кнопка «Выключить» подсветится красным цветом, а в нижнем левом углу вкладки появится значок «Рентген включен». Одновременно подсветится дистанционный индикатор высоковольтного режима (фонарь) на крыше защиты, а высокое напряжение и анодный ток будут линейно нарастать до заданных значений под управлением внутренней схемы.

8. По достижении заданных по умолчанию значений напряжения (10 кВ) и анодного тока (5 мА) на индикационном экране стойки питания и управления отобразится режим работы ВИП и состояние прибора;

9. Прогреть рентгеновскую трубку 30 минут;

10. Установить необходимые значения высокого напряжения и анодного тока, предела мощности трубки и тока нити накала во вкладке «ВИП» окна «Управление прибором», нажать кнопку «Установить»; Рекомендуемый режим работы рентгеновских трубок – примерно половина мощности:  $U = 25\text{--}40$  кВ;  $I = 10\text{--}30$  мА. Дифрактометр готов к работе.

Исследование образца:

1. Поместить образец на столик держателя и закрепить в кювете при помощи связующего агента, например пластилина. Поверхность образца не должна иметь выемок или выпуклостей относительно краев кюветы, так как

это может привести к сдвигу максимума дифракционной линии, уменьшению интенсивности, асимметрии пика.

2. Датчиком ЛИР вывести рабочую поверхность образца на нулевую линию гониометра: в окне «Управление прибором», во вкладке «Позиционирование», в поле «Вывод образца на ось гониометра» нажать кнопку «Инициализация ЛИР». При нажатии кнопки будет проинициализирована каретка датчика. При успешном результате в поле «Вывод образца на ось гониометра» статус устройства изменится на «Устройство готово». Далее необходимо нажать кнопку «Датчик положения вверх» в поле «Вывод образца на ось гониометра». Нажать кнопку «Датчик положения вниз» в поле «Каретка датчика положения».

3. Установить коллимационные щели на первичном и на дифрагированном пучках в соответствии с таблицей:

метод сканирования	$\theta$ - $\theta$ , дискретный
рентгеновская трубка	БСВ с медным анодом
ток анода рентгеновской трубки, мА	10
напряжение анода рентгеновской трубки, кВ	25
размеры щелей на первичном пучке:	
экваториальная щель, мм	0,05
аксиальная щель, мм	2,0
экваториальная щель, мм	0,10
размеры щелей на дифрагированном пучке:	
антирассеивающая экваториальная щель, мм	0,10
экваториальная щель, мм	0,05
регулируемая аксиальная щель, мм	2,0
щели Соллера на первичном и дифрагированном пучке	
расходимостью, градус	1,5
интервал сканирования, градус:	
I порядок	26,5- 26,9
II порядок	54,5- 55,3
III порядок	87,2- 88,0
IV порядок	133,8- 135,5
шаг сканирования, градус	
I порядок	0,005
II-IV порядки	0,01
экспозиция в точке, с	
I-II порядки	5
III-IV порядки	10

4. По команде «Файл/Новый» открыть вкладку эксперимента. В комбинированном списке в нижней части вкладки эксперимента (рисунок

6.7) выбрать метод измерения ( $\theta F - \theta D$ ,  $\theta F$  или др.) и тип сканирования (дискретный, непрерывный).

Рисунок 6.7 – Окно выбора типа сканирования

5. Нажать кнопку «Создать» – «Добавить интервал» – в нижней панели вкладки эксперимента. Она открывает окно «Новый интервал» для ввода условий его измерения. Ввести требуемые параметры. После выбора кнопки «ОК» программа возвращается во вкладку эксперимента, а в таблице интервалов в нижней панели вкладки эксперимента появляется строка, соответствующая только что созданному интервалу. Когда курсор мыши движется по списку интервалов, то всплывает подсказка с общим временем измерения для близлежащего углового интервала.

6. В результате измерения на экране монитора ПК должны появиться рентгенограммы нескольких порядков отражения, например, для  $\text{SiO}_2$  четыре порядка отражения (рисунок 6.8). Они должны удовлетворять следующим условиям:

- $Ka_1$  – и  $Ka_2$  – пики должны быть хорошо разрешены даже для I порядка отражения; для III и IV порядков отражений должно быть полное разрешение.

- значения углов  $2\theta$ , определяемые с помощью курсора, должны быть в соответствии с таблицей 6.2. Допускаемое отклонение  $\pm 0,02^\circ$ .

Таблица 6.2 Отражения контрольного образца монокристалла  $\text{SiO}_2$

Порядок отражения	$2\theta$ , град.			
	I	II	III	IV
$Ka_1$	26,64	54,87	87,45	134,33
$Ka_2$	26,71	55,02	87,72	135,02
Относительная пиковая интенсивность	100	15	1	3

7. Двойной щелчок мыши на уже измеренном интервале открывает его дифрактограмму.

8. Закончив измерения, сохранить данные при помощи инструментов в статусной строке под дифракционной картиной.

9. Установить кронштейны рентгеновской трубки и блока детектирования на углы  $\theta F = \theta D = 0^\circ$  («Управление прибором» во вкладке «Позиционирование»).

10. Установить значения тока 5 мА и напряжения 10 кВ на высоковольтном источнике и выключить высокое напряжение, нажав кнопку «Выключить» во вкладке «ВИП» окна «Управление прибором».

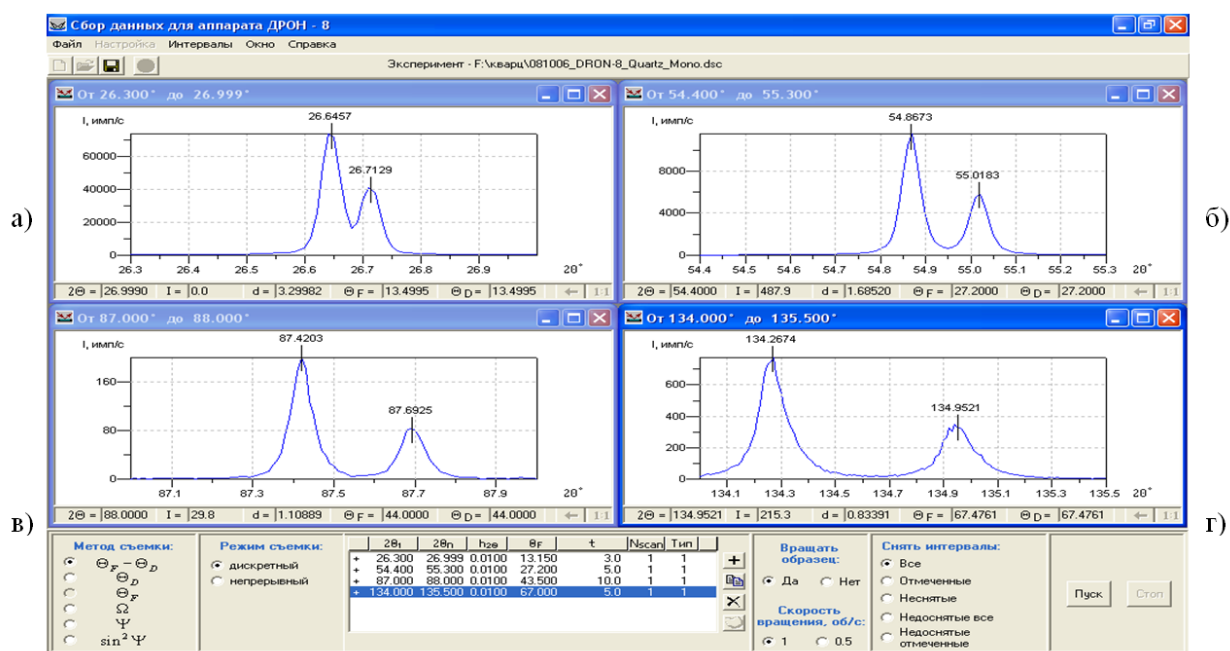


Рисунок 6.8 – Четыре порядка отражений от плоскости ромбоэдра (10-11) образца  $\text{SiO}_2$ , измеренные в дифрактометре на медном излучении: а – рефлекс 10-11; б – рефлекс 20-22; в – рефлекс 30-33; г – рефлекс 40-44

11. Перекрыть подачу воды.
12. Выйти из программы и выключить компьютер.
13. Выключить переключатель ВИП (позиция 3, рисунок 6.6) на стойке питания и управления («0»).
14. Выключить переключатель питания аппарата (позиция 4, рисунок 6.6).

### Требования к отчету

1. Отчет должен содержать краткую теоретическую справку о методе рентгеновской дифракции.
2. Должна быть сформулирована цель работы, представлены исходные данные и результаты исследований образца монокристалла методом рентгеновской дифракции.
3. Должны быть сделаны выводы о строении, ориентации и кристаллическом качестве исследуемого образца.

### **Контрольные вопросы**

1. Дать определение термину «Рентгеновское излучение».
2. Что такое дифрактограмма?
3. В чем заключается физический принцип метода рентгеновской дифракции.
4. Перечислите основные составляющие рентгеновского дифрактометра.
5. Каким образом можно определить тип кристаллической решетки при индентировании рентгенограмм?

### **Рекомендуемая литература**

1. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография. Т.1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. М.: Наука, 1979. – 384 с
2. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Учебное пособие, Москва, 2002.
3. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М.: Издво МГУ, 1972. 246 с.
4. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я. С. Уманский [и др.]. – М. : Металлургия, 1982. – 632 с.

А.В. Кремлева  
Л.А. Сокура  
А.М. Смирнов  
М.В. Дорогов  
В.В. Виткин  
Е.А. Викторов  
В.Е. Бугров  
А.Е. Романов

# **МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ГЕТЕРОСТРУКТУР**

**Учебно-методическое пособие**

В авторской редакции  
Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО  
Зав. РИО  
Подписано к печати  
Заказ №  
Тираж  
Отпечатано на ризографе

Н.Ф. Гусарова



**Редакционно-издательский отдел**  
**Университета ИТМО**  
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49 А