

УДК 537.534

ИССЛЕДОВАНИЕ ВТОРИЧНОЙ ИОННОЙ ЭМИССИИ В РЕЖИМЕ “ТЕРМИЧЕСКИХ ПИКОВ”

© 2020 г. Ю. Кудрявцев^a, *, I. Guerrero^a, R. Asomoza^a, **

^aЦентр исследований и передового обучения Национального политехнического института, департамент электрической инженерии, секция твердотельной электроники, Мехико, 07360 Мексика

*e-mail: yuriyk@cinvestav.mx

**e-mail: rasomoza@cinvestav.mx

Поступила в редакцию 17.12.2019 г.

После доработки 24.01.2020 г.

Принята к публикации 27.01.2020 г.

Используемые в современных масс-спектрометрах источники кластерных ионов большой массы (Au, Bi) позволяет предположить, что эмиссия вторичных ионов в них осуществляется преимущественно в режиме термических пиков, в отличие от предыдущего поколения спектрометров, работающих с атомарными ионами цезия и ионами кислорода. В данной работе это предположение проверялось на примере эмиссии 11 имплантированных элементов из GaAs при распылении ионами висмута Bi_3^+ с энергией 30 кэВ. Полученные данные по факторам относительной чувствительности анализировались с использованием зонной теории полупроводников и предположения о формировании расплава в случае образования термических пиков.

Ключевые слова: термический пик, ВИМС, вторичная ионная эмиссия, GaAs, факторы относительной чувствительности, тонкие пленки, поверхности.

DOI: 10.31857/S1028096020080117

ВВЕДЕНИЕ

Распыление твердых тел ионными пучками и анализ вторичных ионов составляет физическую основу метода вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Метод получил широкое распространение в микроэлектронике, геохимии, в том числе изотопной, а также при анализе различных тонких пленок и покрытий. Вплоть до настоящего времени в практическом ВИМС рассматривается модель так называемых линейных каскадов распыления, предложенная Зигмундом (Sigmund) [1]. В рамках этой модели лишь незначительная часть атомов в гипотетическом каскаде столкновений, вызванных первичным ионом, участвует в процессе передачи энергии от иона к атомам твердого тела в результате серии парных столкновений. Однако с появлением новой генерации времяпролетных масс-спектрометров с жидкометаллическими источниками тяжелых ионов (Au^+ , Bi^+) ситуация изменилась радикально: ионы Bi_3^+ и Au_3^+ , используемые для анализа в таких системах, должны при энергиях более 20 кэВ образовывать в приповерхностной области плотных мишеней так называемые “термические пики”. В таких пиках большая часть атомов каскада приходит в движение и говорить о сохра-

нении структуры и свойств твердого тела в таких каскадах на время жизни термического пика, равного порядку нескольких пикосекунд, становится невозможно. Зигмунд и его последователи [1, 2] рассматривают образование плотного горячего газа в термическом пике, а Урбасек (Urbassek) с соавторами и их последователи [3, 4] предполагают образование горячей плазмы.

Мы же (после изучения работы Диас де ла Рубия (Diaz de la Rubia) с соавторами [5]) считаем, что из-за превышения “мгновенной” температуры в каскаде температуры плавления материала [6] образуется локальный расплав. И только лишь для случаев очень высокой температуры каскадов (очень высокой плотности энергии, выделяемой в каскаде) можно ожидать образование плотного газа или плазмы. В данной работе мы рассмотрели экспериментально, как образование термических пиков при ионном распылении влияет на образование вторичных ионов.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Все измерения проводились с использованием времяпролетного масс-спектрометра TOF-SIMS-V компании Ион-ТОФ (ION-TOF). В работе регистрировались вторичные положительные ионы,

эмитированные из центральной части кратера травления при облучении кластерными ионами висмута Bi_3^+ с энергией 30 кэВ. При этом ионное травление осуществлялось ионами кислорода с энергией 1–2 кэВ. Это так называемый режим “двухпучкового” послойного анализа. В данной работе эмиссия вторичных ионов при распылении кластерами висмута использовалась для сравнения с литературными данными эмиссии вторичных положительных ионов из арсенида галлия при распылении ионами кислорода с энергией 8.5 кэВ. В последнем случае предполагается образование строго линейных каскадов.

В работе [7] авторы, анализируя энерго-спектры вторичных атомов, показали, что при распылении тяжелыми кластерными ионами (Au_3^-) уже при 15 кэВ наблюдается “смешанный” режим распыления, когда линейные каскады и термические пики формируются одновременно. Это происходит из-за статистического характера распыления, когда существует некоторое распределение каскадов по их мгновенной температуре. Важно отметить, что доля нелинейного распыления растет с ростом энергии первичных кластерных ионов. Мы использовали в данной работе чуть более тяжелые кластеры с вдвое большей энергией: ионы Bi_3^+ с энергией 30 кэВ. Исходя из этого, мы предполагали, что в процессе взаимодействия с GaAs таких кластерных ионов образуются преимущественно термические пики.

В качестве экспериментальных образцов использовались кристаллы GaAs, имплантированные ионами элементов: H, B, C, N, F, Mg, Si, P, и K. Такой набор элементов вместе с элементами матрицы (Ga и As) позволяет нам изучить зависимость выхода распыления вторичных положительных ионов от потенциала ионизации анализируемого элемента для практически всего “диапазона” последнего: от 4.3 эВ (K) до 17.4 эВ (F). В данной работе мы на основе известных доз имплантации определяли факторы относительной чувствительности для имплантированных элементов после измерения кратеров травления игольчатым профилометром DekTak-XT компании Брюкер (Bruker).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Мы предполагаем в настоящей работе, что формирование вторичных ионов в процессе анализа образцов ионами Bi_3^+ с энергией 30 кэВ происходит в режиме термических пиков. Для проверки этой гипотезы мы сравнили масс-спектры арсенида галлия, полученные в данной работе с использованием пульсирующего пучка висмута, с масс-спектром, полученном при распылении

GaAs ионами O_2^+ с энергией 8.5 кэВ [8]. Поверхность GaAs предварительно подвергалась травлению пучком ионов цезия с энергией 500 эВ. На рис. 1 приведена зависимость интенсивности вторичных кластерных ионов $\text{Cs}_i\text{Ga}_j\text{As}_k^+$ (где $i, j, k = 1, 2, 3$) от числа атомов в кластере. Как известно, эмиссия кластеров из мишени при распылении в режиме линейных каскадов описывается рекомбинационной моделью Герхард (Gerhard) [9], согласно которой интенсивность распыленных кластеров падает на 1.5–2 порядка при увеличении числа атомов в кластере [8]. В случае же появления нелинейных эффектов число многоатомных кластеров резко увеличивается [10]. При этом их образование описывается уже в рамках модели ударных волн (shockwave) [11] или аналогичных моделей [12]. Полученные экспериментальные данные (рис. 1) показывают радикальное различие в эмиссии многоатомных кластеров при распылении кластерами висмута в сравнении с распылением ионами кислорода O_2^+ с энергией 8.5 кэВ [8] (в нашем случае она хорошо описывается экспонентой). Суммирование Ga и As-содержащих кластеров вполне оправдано их практически равной массой (70 атм. и 75 атм.) и близкими значениями энергий поверхностной связи этих элементов. То есть, полученный нами масс-спектр с таким количеством интенсивных многоатомных кластеров можно считать экспериментальным подтверждением образования преимущественно термических пиков при распылении GaAs ионами Bi_3^+ . При этом для окончательного подтверждения необходимо измерение энерго-распределения вторичных ионов, однако такие данные не могут быть получены во времяпролетном масс-спектрометре.

На рис. 2 представлены факторы относительной чувствительности (RSF) имплантированных элементов, изучаемых в данной работе, от их потенциала ионизации (IP). Также на рисунке представлены RSF для этих же элементов, измеренных при распылении GaAs ионами O_2^+ с энергией 8.5 кэВ, полученные из работы [8]. В целом, можно констатировать схожую (экспоненциальную) зависимость ионизации от IP. Разница наблюдается только для элементов с большим потенциалом ионизации – в первую очередь галогенов (F).

На рис. 3а, 3б показан профиль распределения фтора, имплантированного в GaAs, измеренный в виде отрицательных (а) и положительных (б) ионов при распылении ионами Bi_3^+ с энергией 30 кэВ. В случае вторичных положительных ионов эмиссия фтора F^+ практически не наблюдается. Оцененный по фоновому сигналу фактор чувствительности фтора приведен на рис. 2 (точка выделена кругом), его величина как минимум на

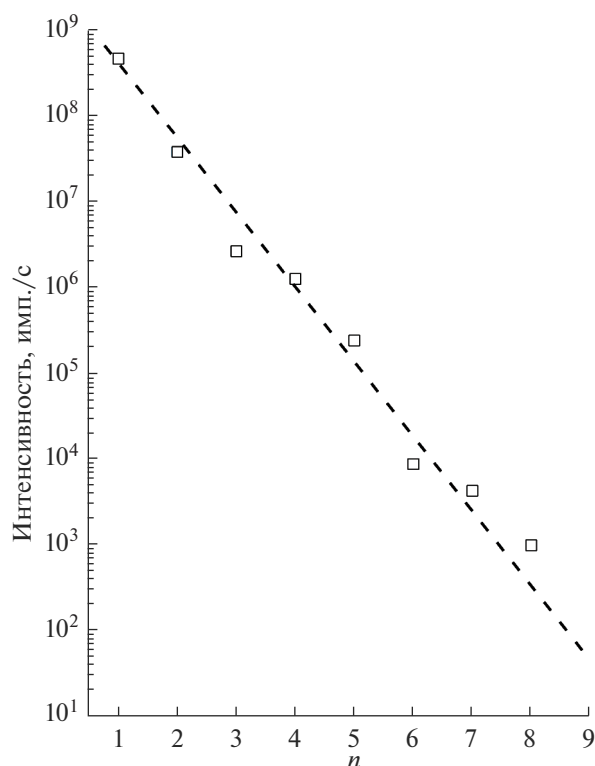


Рис. 1. Зависимость выхода кластеров типа $Cs_7Ga_7As_k^+$ от числа атомов в кластере при распылении GaAs ионами Bi_3^+ .

полтора порядка превышает RSF, полученный при распылении ионами кислорода. Прежде, чем предложить причину такого различия, надо рассмотреть и объяснить поведение RSF для элементов с IP, который выше, чем приблизительно 11.5 эВ. Выход распыления ионов для элементов с малыми IP демонстрирует экспоненциальную зависимость от IP. Однако для элементов с $IP > 11.5$ эВ практически для всех полупроводниковых мишеней наблюдается значительный рост выхода распыления (и уменьшение RSF) вторичных ионов (Fig. 3.3A. в работе [8]). В литературе пока не предложено никакого объяснения этого роста ионизации для элементов с высоким потенциалом ионизации.

Для начала мы рассмотрели энергетическую диаграмму GaAs для случая распыления ионами кислорода (рис. 4а). Как известно, распыление ионами кислорода приводит к увеличению работы выхода поверхности, что в свою очередь ведет к росту эмиссии положительных вторичных ионов. Для электронного обмена между поверхностью и отлетающим атомом важно наличие вакансий на энергетических уровнях, соответствующих уровню энергии в изолированном атоме на критическом расстоянии от поверхности, где прекращается электронный обмен. На рис. 4а по-

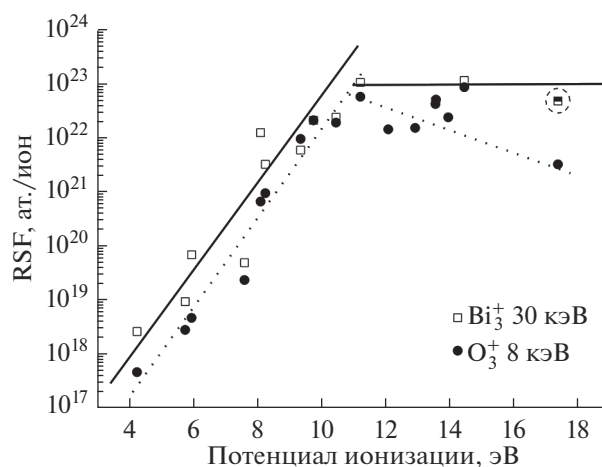


Рис. 2. Факторы относительной чувствительности имплантированных элементов, полученные в данной работе в сравнении с полученными при распылении ионами кислорода. Для фтора (выделено кружком) значение RSF не определено и оценено по пределу обнаружения фтора в данном режиме.

казаны схематически уровни энергии в отлетающих атомах с разными потенциалами ионизации и положение уровней энергии в твердом теле с учетом загиба зон, вызванных имплантацией кислорода и образование оксидов. Ионное обучение и генерация каскадов столкновений приводит в числе прочего к электронным переходам между валентной зоной и зоной проводимости, с образованием неравновесных свободных электронов в зоне проводимости и вакансий в валентной зоне. Это однозначно подтверждается экспериментально эмиссией вторичных электронов [13] и электромагнитного излучения с различной длиной волны [14]. Все эти излучения вызваны рекомбинацией возбужденных электронов в приповерхностном слое. Положение потолка валентной зоны в $(GaAs)_xO_y$ -слое зависит от концентрации кислорода в имплантированном слое и значительно отличается от таковой в исходном GaAs. Как показано на рис. 4а для случая линейных каскадов, положение уровня энергии электрона в отлетающем атоме с высоким IP соответствует положению у потолка валентной зоны мишени. Этим мы объясняем повышение вероятности ионизации для таких элементов. Для элементов с более низким IP уровни энергии в отлетающем атоме, находящемся на критическом расстоянии, располагаются напротив запрещенной зоны, то есть там, где нет разрешенных уровней. В этом случае должны происходить не только переход электрона с атомного уровня на энергетический уровень в твердом теле (процессе туннелирования электрона), но и передача части энергии другой частице, необходимая для того, чтобы такой переход стал возможен согласно законам сохра-

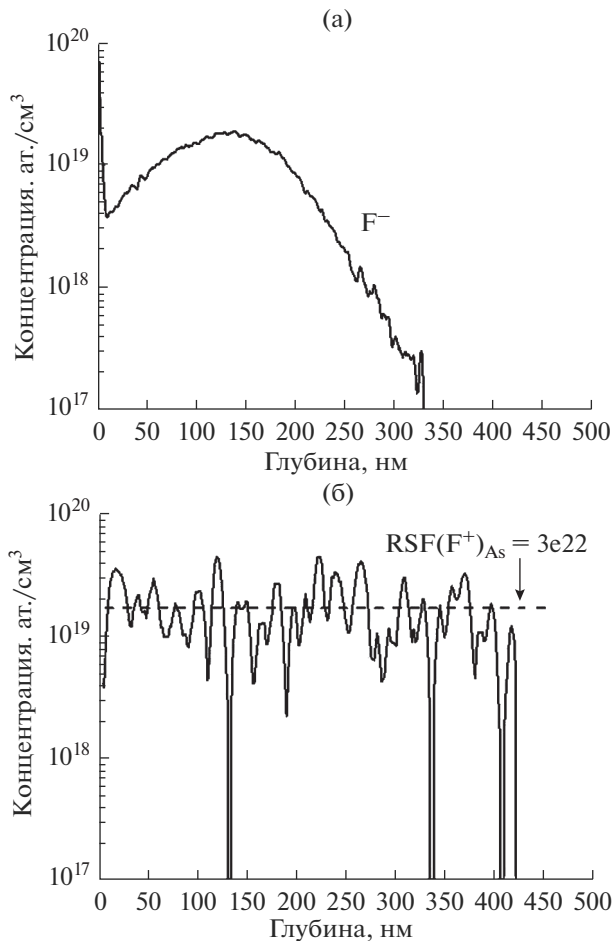


Рис. 3. Профиль распределения фтора в GaAs, измеренный с отрицательными (а) и положительными (б) ионами фтора.

нения энергии и импульса. Вероятность такого перехода уменьшается по сравнению с “обычным” туннелированием (без участия второй частицы) в случае элементов с очень низким ИР, для которых возможен электронный переход с атомного уровня на уровень энергии в зоне проводимости (щелочи). Таким образом, увеличение ионизации (и уменьшение RSF) для галогенов и неметаллов, распыленных из полупроводников, связано с электронными переходами непосредственно в валентную зону полупроводника, где имеются вакансии, образованные в процессе атомных столкновений в каскаде в приповерхностной области. Теперь рассмотрим случай термических пиков.

В случае образования расплава мы можем предположить исчезновение на время жизни термического пика запрещенной зоны как таковой. Действительно, в твердом теле запрещенная зона появляется в результате формирования периодического потенциального поля. При коллектив-

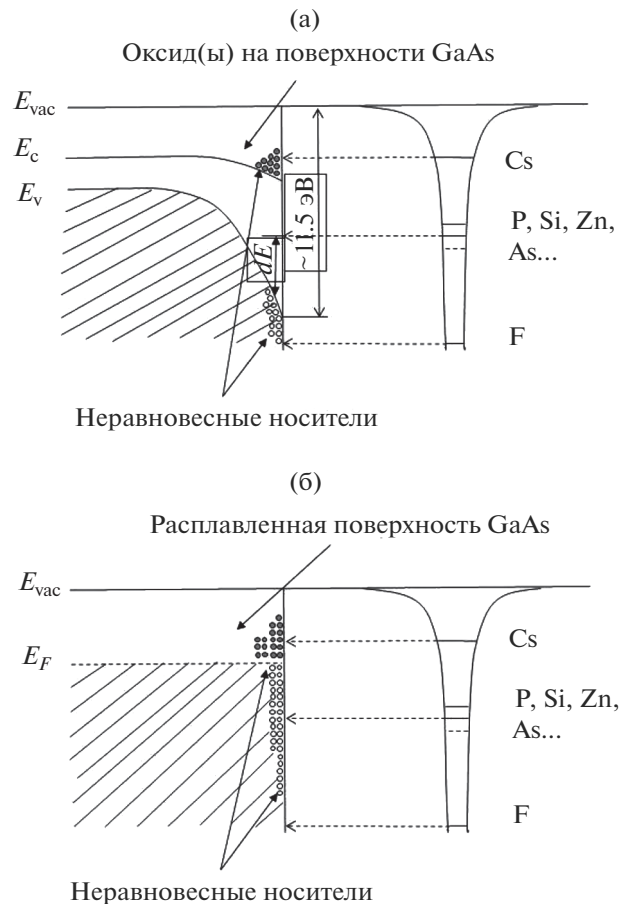


Рис. 4. Схематическое изображение энергетической диаграммы арсенида галлия при облучении ионами кислорода с образованием окисного слоя (а) и ионами висмута Bi_3^+ в режиме термических пиков с образованием расплавов (б).

ном движении атомов в термическом пике такого строго периодического потенциала уже нет, так как, по сути, мы имеем квазижидкое состояние материала. То есть, мы можем предположить “слияние” валентной зоны и зоны проводимости в одну зону, как в случае металлов, и модель “желе” выглядит более адекватной для описания электронной структуры такой поверхности. Однако, при таком рассмотрении с ростом ИР элемента положение энергетического уровня в нем на критическом расстоянии будет все ниже по отношению к уровням энергии на поверхности, где имеются вакансии (рис. 4б). Иначе говоря, с ростом ИР вероятность ионизации должна уменьшаться, как и для элементов с более низким ИР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Распыление кристалла GaAs кластерными ионами висмута Bi_3^+ с энергией 30 кэВ происходит в режиме с преимущественным образованием

термических пиков. В работе получены экспериментальные факторы относительно чувствительности для 11 элементов в кристалле GaAs. Сравнение этих данных с RSF для тех же элементов, эмитирующих при распылении ионами кислорода с энергией 8.5 кэВ, показывает, что принципиальная разница появляется только для элементов с потенциалом ионизации более 11.5 эВ. Для таких элементов вероятность ионизации резко уменьшается, что в работе объяснено с точки зрения зонной теории твердого тела и формирования расплавов в случае термических пиков.

Для углубленного анализа влияния эффекта термических пиков на эмиссию вторичных ионов мы планируем повторить измерения при повышенной температуре мишени доля того, чтобы гарантированно обеспечить режим термических пиков и получить полностью “жидкую” поверхность, с которой происходит эмиссия вторичных ионов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят М. Avendano и G. Ramirez (оба из IE-SEES, Cinvestav-IPN) за помощь в подготовке экспериментальных образцов и за измерение экспериментальных кратеров. Ю.К. выражает благодарность фонду Conacyt (Mexico), грант № 2018-000007-01EXTV-00214 за финансовую поддержку данной работы. I.G. выражает благодарность фонду Conacyt (Mexico), грант 000329 за финансовую поддержку ее участия в данном исследовании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sigmund P.* “Sputtering by Ion Bombardment: Theoretical Concepts”, In *Sputtering by Particle Bombardment I* / Edited by *R. Behrisch*. Berlin: Springer-Verlag, 1981. P. 18
2. *Benninghoven A., Rudenauer R.G., Werner H.W.* Secondary Ion Mass Spectrometry. Basic Concepts, Instrumental Aspects, Application and Trends. John Wiley & Sons, 1987. 506 p.
3. *Urbassek H.M., Minchl J.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1987. V. 22. P. 480. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(87\)90146-7](https://doi.org/10.1016/0168-583X(87)90146-7)
4. *Белых С.Ф., Толстогузов А.Б., Лозован А.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2015. Т. 101. В. 9. С. 712. <https://doi.org/10.7868/S0370274X15090118>
5. *Diaz de la Rubia T., Averbach R.S., Benedek R., King W.E.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59(17). P. 1930. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.1930>
6. *Kudriavtsev Yu., Asomoza R.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2008. V. 266. P. 3540. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.05.125>
7. *Samartsev A.V., Wucher A.* // Appl. Surf. Sci. 2006. 252. P. 6470. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.02.065>
8. *Wilson R.G., Stevie F.A., Magee C.W.* A Practical Handbook for Depth Profiling and Bulk Impurity Analysis. N.Y.: John Wiley and Sons, 1989. P. 543.
9. *Gerhard H.* // Z. Physik. 1975. B22. P. 31. <https://doi.org/10.1007/PL00020765>
10. *Hofer W.O.* Angular, Energy, and Mass Distribution of Sputtered Particles, in *Sputtering by Particle Bombardment III.* / Eds. Behrisch R., Wittmaack K. in *Topics in Applied Physics*. V. 64 (Eds.). Berlin: Springer-Verlag, 1991.
11. *Bitenskii I.S., Parilis E.S.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1987. V. 21. P. 26. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(87\)90135-2](https://doi.org/10.1016/0168-583X(87)90135-2)
12. *Белых С.Ф., Толстогузов А.Б., Лозован А.А. и др.* // ЖЭТФ. 2014. Т. 145(3). С. 1. <https://doi.org/10.7868/S0044451014040065>
13. *Ruano G., Ferrón J.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2008. V. 266. P. 4888. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.08.008>
14. *Овчинников В.В., Махинько Ф.Ф., Соломонов В.И. и др.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 1. С. 86.

Investigation of Secondary Ion Emission in the “Thermal Spike” Regime

Yu. Kudriavtsev¹*, I. Guerrero¹, R. Asomoza¹,**

¹Departamento IE-SEES, Cinvestav-IPN, México, DF 07360 México

*e-mail: yuriyk@cinvestav.mx

**e-mail: rasomoza@cinvestav.mx

Sources of heavy cluster ions (Au, Bi) used in modern mass spectrometers suggest that the emission of secondary ions is carried out in the thermal spike regime predominantly, in contrast to the previous generation of spectrometers working with atomic cesium ions and oxygen ions. In this work, this assumption was verified by the example of the emission of 11 implanted elements from GaAs when sputtered by bismuth Bi₃⁺ ions with an energy of 30 keV. The obtained data on the relative sensitivity factors were analyzed using the band theory of semiconductors and assumptions about the formation of a melt in the case of the formation of thermal spikes.

Keywords: thermal spike, SIMS, secondary ion emission, GaAs, relative sensitivity factors.